21 ноября

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. **Л. А. Арцимович**, акад. **А. Г. Бетехтин**, акад. **С. А. Векшинский**, акад. **А. Н. Колмогоров** (зам. главного редактора), акад. **А. Л. Курсанов**, акад. **С. А. Лебедев**, акад. **А. И. Опарин** (главный редактор), акад. **Е. Н. Павловский**, акад. **Л. И. Седов**, акад. **Н. М. Страхов**, акад. **А. Н. Фрумкин** (зам. главного редактора)

25-й ГОД ИЗДАНИЯ

1957

ТОМ 117, № 3

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА *Стр.*

Т. Я. Загорский. Некоторые смешанные задачи для параболических систем дифференциальных уравнений 359
М. А. Красносельский и Я. Б. Рутицкий. О некоторых нелинейных операторах в пространствах Орлича 363
И. С. Куклес. О методе Фроммера исследования особой точки 367
З. Л. Лейбензон. Об оценке собственных чисел самосопряженных операторов 371
А. Е. Мартынюк. О некотором обобщении вариационного метода 374
Л. С. Раковщик. Об одном условии неограниченной применимости теоремы С. А. Чаплыгина о неравенствах к системам дифференциальных уравнений первого порядка 378

ГИДРОМЕХАНИКА

Д. Е. Долидзе. О нестационарном течении вязкой жидкости между параллельными пористыми стенками 380
С. А. Регирер. О единственности решения приближенных граничных задач динамики несжимаемой жидкости с переменной вязкостью 384

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Л. И. Рубинштейн. К вопросу об единственности решения одномерной задачи Стефана в случае однофазного начального состояния теплопроводящей среды 387

ФИЗИКА

В. В. Зелинский, В. П. Колобков и Н. И. Кондараки. О связи эффективности действия некоторых тушителей флуоресценции с положением спектра флуоресценции 391
Р. Зигенлауб. Расчет электропроводности полупроводника с высокой концентрацией примеси 395
И. З. Фишер. О подвижности электронов и дырок в жидком полупроводнике 399

ГЕОФИЗИКА

С. В. Шалаев. Опыт вычисления потенциальной функции в нижней полуплоскости по ее значениям, замеренным на поверхности земли 403

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА Стр.

Л. С. Палатник и **А. П. Любченко.** О диффузии в твердых растворах с переменной концентрацией 407
Г. Н. Рапопорт. Некоторые результаты нелинейной теории автоколебаний лампы обратной волны с продольным полем 411

ЭЛЕКТРОТЕХНИКА

С. В. Страхов. Описание переходных электромеханических процессов асинхронных машин посредством уравнений без периодических коэффициентов. 415

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Г. Б. Райс. Дислокация в механически двойникованных кристаллах кальцита 419

ХИМИЯ

М. И. Батуев, А. А. Ахрем, А. Д. Матвеева и **И. Н. Назаров.** Оптическое исследование конформаций цис- и транс-2-метил-1-этилциклогексанолов . . 423
В. А. Каргин и **Г. С. Маркова.** Сравнительное исследование упорядоченности, возникающей в полимерах при их кристаллизации или ориентации цепных молекул 427
А. Л. Либерман, Т. В. Васина и **Б. А. Казанский.** Циклизация 3-этилпентана в этилциклопентан 430
А. Н. Несмеянов, Л. А. Казицына, Б. В. Локшин и **И. И. Крицкая.** Определение положения заместителей в ферроценовых соединениях по инфракрасным спектрам поглощения 423

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. М. Кесслер и **А. И. Горбанев.** Об отклонениях термодинамических свойств растворов сильных электролитов от предельного закона в дебаевской области концентраций 437
Я. Коутецкий и **В. Г. Левич.** Применение вращающегося дискового электрода к изучению кинетических и каталитических процессов в электрохимии 441
П. П. Пугачевич и **В. Б. Лазарев.** Поверхностные явления в тройных металлических растворах Hg — Cd — K, Hg — Cd — Cs при 22° 445
А. И. Ривкинд. Протонный резонанс в неводных растворах парамагнитных солей 448
С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев и **М. П. Козина.** О реакционной способности пяти- и шестичленных гетероциклических соединений 452
Д. В. Сокольский и **В. В. Малахов.** Метод электропроводности при исследовании порошкообразных металлических катализаторов в жидкой фазе . 455
Н. М. Эмануэль и **Е. Т. Денисов.** О принципиальной возможности жидкофазного окисления бензола в фенол 458

БИОХИМИЯ

Н. А. Андреева. Биосинтез фолиновой кислоты в растениях 462
В. Д. Успенская и **Ежи Медуски.** Электрофоретическое исследование фосфолипазы С 466

ГЕОЛОГИЯ

Л. А. Коцеруба и **Е. М. Сергеев.** К вопросу о генезисе «сизых» суглинков долины нижнего течения реки Оби 471
Л. И. Красный и **А. М. Смирнов.** Геолого-структурная схема Дальнего Востока СССР и сопредельных с юга территорий 473
С. Я. Лиогенький. О плотности пород руд Рудного Алтая 476
В. Г. Пуцилло и **С. И. Миронов.** О возможной нефтепроизводящей породе пресноводных впадин Прибайкалья 479
В. И. Славин. О нахождении триасовых отложений на южном склоне Большого Кавказа 483

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

П. И. Дорофеев. Новые данные о плиоценовой флоре Камы 487

ЦИТОЛОГИЯ

В. В. Бобкова, Л. С. Гольдин и **В. Н. Мясищев.** Электронная микроскопия нервных клеток коры мозга при состоянии интенсивного возбуждения . 491

ГИСТОЛОГИЯ

Г. А. Коблов. Иннервация интерреналовых, или корковых, телец 494
В. А. Колпакова. Источники чувствительной иннервации яичника 496

МИКРОБИОЛОГИЯ *Стр*

К. И. Бельтюкова и **Б. Г. Болдырев.** Эфиры тиосульфокислот— новые средства для борьбы с бактериальными болезнями растений 500

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Н. И. Володарский. Зацветание хризантемы при непрерывном освещении . 504
Я. С. Нестеров. Период покоя и зимостойкость плодовых культур 507
А. М. Синюхин. Характер физиологических процессов в тканях каллюса томата при образовании в них вторичной меристемы 511
В. И. Словиковскнй. Влияние окультурирования песков на рост саженцев сосны 515
Т. С. Сулакадзе и **М. Н. Чрелашвили.** Изменение содержания и состава пигментов в листьях лимона и апельсина в связи с их культурой в траншее . 519

ФИТОПАТОЛОГИЯ

В. Л. Рыжков и **Н. К. Марченко.** Влияние сульфаниламида на размножение вируса мозаичной болезни табака 523

ЗООЛОГИЯ

Н. Н. Воронцов. Строение желудка и соотносительное развитие отделов кишечника хомяков (Cricetinae, Rodentia, Mammalia) Палеарктики и Нового света 526
Р. К. Кудинова-Пастернак. Некоторые особенности размножения и развития трех видов семейства Teredinidae. 530
В. Д. Чухчин. О пелагической личинке рапаны в Черном море 533

ФИЗИОЛОГИЯ

Л. С. Гамбарян и **Г. Е. Григорян.** К функциональным перестройкам в интактном и поврежденном двигательном анализаторе 535
А. Ф. Сысоев и **А. А. Андриященко.** Наблюдение над действием временной гипотермии на жизнедеятельность старых крыс 539

ЭМБРИОЛОГИЯ

Л. С. Краюшкина. Гистофизиологическая характеристика органов пищеварительной системы личинок севрюги Acipenser stellatus Pallas на различных этапах развития 542

CONTENTS

MATHEMATICS *Pages*

T. J. Zagorsky. Some mixed problems for parabolic systems of differential equations 359
M. A. Krasnoselsky and **J. B. Rutitsky.** Some non-linear operators in Orlich spaces 363
I. S. Kookless. On Frommer's method in singular point investigations 367
Z. L. Leibenzon. On the evaluation of the characteristic numbers of self-adjoined operators 371
A. E. Martyniuk. On a generalization of the variation method 374
L. S. Rakovshchik. On a condition for unlimited applicability of Chaplyguin's theorem on inequalities to systems of first order differential equations 378

FLUID MECHANICS

D. E. Dolidze. Unsteady flow of viscous fluid between parallel porous walls . . 380
S. A. Regirer. Uniqueness of the solution of approximate boundary problems in the dynamics of an incompressible fluid of variable viscosity 384

MATHEMATICAL PHYSICS

L. I. Rubinstein. On the uniqueness of the solution of Stephan's one-dimensional problem for a heat conducting medium in one-phase initial state . . . 387

PHYSICS

V. V. Zelinsky, V. P. Kolobkov and **N. I. Kondaraki.** The efficiency of action of some fluorescence quenchers as related to the position of the fluorescence spectrum 391

Pages

R. Ziegenlaub. Calculation of the electrical conductivity of a semiconductor with high impurity concentration 395
I. Z. Fisher. The mobility of electrons and holes in a liquid semiconductor . . 399

GEOPHYSICS

S. V. Shalaev. Computation of the potential function in the lower half-plane from its values measured on the earth surface 403

TECHNICAL PHYSICS

L. S. Palatnik and A. P. Lubchenko. Diffusion in solid solutions of variable concentration 407
G. N. Rapoport. Some results of the non-linear theory of the O-type B. W. O. 411

ELECTRICAL ENGINEERING

S. V. Strakhov. Description of transient electromechanical processes in asynchronous mashines by means of equations containing no periodical coefficients 415

CRYSTALLOGRAPHY

G. B. Rais. Dislocations in mechanical calcite twins 419

CHEMISTRY

M. I. Batuev, A. A. Akhrem, A. D. Matveeva and I. N. Nazarov. Optical investigation of conformations of cis- and trans-2-methyl-1-ethylcyclohexanols 423
V. A. Kargin and G. S. Markova. A comparative study of the ordering arising in polymers on their crystallization or orientation of chain molecules . 427
A. L. Liberman, T. V. Vasina and B.A. Kasansky. Cyclization of 3-ethylpentane to ethylcyclopentane 430
A. N. Nesmeianov, L. A. Kazitsyna, B. V. Lokshin and I. I. Kritskaia. The position of substituents in ferrocene compounds, as determined from infrared absorption spectra 433

PHYSICAL CHEMISTRY

Yu. M. Kessler and A. I. Gorbanev. The departures of the thermodynamical properties of strong electrolyte solutions from the limilaw in the Debye range of concentrations 437
J. Koutetsky and B. G. Levich. The use of a rotating disc electrode for studying kinetic and catalytic processes in electrochemistry 441
P. P. Pugachevich and V. B. Lazarev. Surface phenomena in Hg — Cd — K and Hg — Cd — Cs solutions at 22°. 445
A. I. Rivkind. Proton resonance in non-aqueous solutions of paramagnetic salts 448
S. M. Skuratov, A. A. Strepikheev and M. P. Kozina. The reactivity of five- and six-member heterocyclic compounds 452
D. V. Sokolsky and V. V. Malakhov. The electric conductance method in studying powdered metallic catalysts in the liquid phase 455
N. M. Emanuel and E. T. Denisov. On the possibility of liquid phase benzene oxidation to phenol 458

BIOCHEMISTRY

N. A. Andreieva. The biosynthesis of foline acid in plants. 462
V. D. Uspenskaia and Jerzy Medusky. An electrophoretic investigation of phospholipase C 466

GEOLOGY

L. A. Kotseruba and E. M. Sergeiev. A contribution to the problem of the genesis of "dove-coloured" loams in the valley of the lower reaches of the Ob river 471
L. I. Krasny and A. M. Smirnov. A geological-structural diagram of the USSR Far East and contiguous territories to the South 473
S. J. Liogenky. On the density of rocks and ores of the Mining Altai 476
V. G. Puzillo and S. I. Mironov. On the possible occurrence of an oil-producing rock in the fresh-water depressions of Near-Baikal region 479
V. I. Slavin. On a discovery of Triassic deposits at the southern slope of the Great Caucasus 483

PALEONTOLOGY

P. I. Dorofeev. A new data on the Pliocene flora of the Kama-river 487

CYTOLOGY

Pages

V. V. Bobkova, L. S. Goldin and **V. N. Miasishchev.** Electron microscopy of the nerve cells of brain cortex in the state of intense excitation 491

HISTOLOGY

G. A. Koblov. The innervation of interrenal or cortical bodies 494
V. A. Kolpakova. Sources of sensory innervation of the ovary 496

MICROBIOLOGY

K. I. Beltiukova and **B. G. Boldyrev.** Ethers of thiosulfoacids as a new means of controlling bacterial plant disieases 500

PLANT PHYSIOLOGY

N. I. Volodarsky. Florescence in Chrysanthemum grown under continuous illumination 504
J. S. Nesterov. The period of rest and winter hardiness in fruiters 507
A. M. Siniukhin. The nature of physiological processes taking place in the callus tissues of the tomato plant in the course of formation of secondary meristem 511
V. I. Slovikovsky. The growth of young pine trees, as influenced by sand cultivation 515
T. S. Sulakadse and **M. N. Chrelashvili.** Variation of pigment content and composition pigments in lemon and orange leaves, as connected with trench planting 519

PHYTOPATHOLOGY

V. L. Ryžkov and **N. K. Marchenko.** The effect of sulfanylamide on the maltiplication of tobacco mozaic virus 523

ZOOLOGY

N. N. Vorontsov. The structure of the stomach and the relative development of the different segments of the intestine in Cricetinae (Rodentia, Mammalia) from the Palearctic region and the New World 526
R. K. Kudinova-Pasternak. Certain peculiar features in the propagation and development of three species of the Teredinidae family 530
V. D. Chukhchin. The pelagic Rapana larva in the Black Sea 533

PHYSIOLOGY

L. S. Gambarian and **G. E. Grigorian.** On functional reconstructions in an intact and disturbed motor analyzer 535
A. F. Sysoev and **A. A. Andriashchenko.** Effect of temporary hypotermy, observed in the life activity of old rats 539

EMBRYOLOGY

L. S. Kraiushkina. A histophysiological description of the organs of the alimentary system in larvae of Acipenser stellatus Pallas at various stages of their development 542

ПОПРАВКИ

В статье М. А. Герович, Р. И. Каганович, В. М. Вергелесова и Л. Н. Горохова «Применение метода меченых атомов к изучению механизма анодного выделения кислорода», помещенной в ДАН, т. 114, № 5,1957 г.

	Напечатано	Следует читать
Стр. 1049, строка 1	В. А. Вергелесов	В. М. Вергелесов
„ 1050, рис. 1, на оси ординат	η : 0,5; 1,0; 1,5;	η : 1,0; 1,5; 2,0
„ 1050, строка 4 снизу	$2ClO_4 + H_2O \rightarrow 2HClO + 2HClO_3 + {}^3/_2O_2$	$2ClO_4 + H_2O \rightarrow 2HClO_3 + {}^3/_2O_2$
„ 1051, сноска под таблицей	См. сноску на стр. 136	См. сноску на стр. 1049

В статье А. Л. Картужанского «К количественному рассмотрению процесса образования скрытого фотографического изображения ионизирующими частицами», помещенной в ДАН, т. 114, № 6, 1957 г., на стр. 1199, строка 6 снизу, следует читать: b составляет около 0,08 μ.

Т-12007 Подписано к печати 25 XII 1957 г. Тираж 5900 экз. Заказ 2164
Формат бумаги 70×108 1/16. Бум. л. 6,0. Печ. л. 16,44+5 вклеек. Уч.-изд. л. 16,8

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

МАТЕМАТИКА

Т. Я. ЗАГОРСКИЙ

НЕКОТОРЫЕ СМЕШАННЫЕ ЗАДАЧИ ДЛЯ ПАРАБОЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

(*Представлено академиком С. Л. Соболевым 31 V 1957*)

В настоящей заметке смешанная задача для параболической системы приводится к разрешимым интегральным уравнениям. Подобно тому как это сделано для эллиптических систем З. Я. Шапиро (1) и Я. Б. Лопатинским (2), в качестве ядра здесь используется построенная нами ранее (3) функция Грина смешанной задачи для полупространства.

I. В статье используются следующие обозначения:

$$A\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)=\left\|\sum_{k_1+\ldots+k_n=s} a_{ij}^{(k_1,\ldots,k_n)}\frac{\partial^s}{\partial x_1\ldots\partial x_n}\right\|;$$

$$B_1\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)=\left\|\sum_{k_1+\ldots+k_n=s_1} b_{rl}^{(k_1,\ldots,k_n)}\frac{\partial^{s_1}}{\partial x_1\ldots\partial x_n}\right\|$$

$$(i=1,2,\ldots,N;\ j=1,2,\ldots,N;\ r=1,2,\ldots,sN/2;\ l=1,2,\ldots,N);$$

$a_{jl}^{(k_1,\ldots,k_n)}$, $b_{rl}^{(k_1,\ldots,k_n)}$ — некоторые постоянные числа; s — положительное четное число; s_1 — целое положительное число, $s_1<s$; $x=(x_1,\ldots,x_n)$ — точка в n-мерном пространстве; $x'=(x_1,\ldots,x_{n-1})$.

Рассматриваемую задачу можно сформулировать так: требуется определить решение системы

$$\frac{\partial u}{\partial t}=A\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)u \tag{1}$$

в области v, ограниченной выпуклой поверхностью S типа Ляпунова, удовлетворяющее условиям

$$\text{при}\quad t=0\qquad u=0; \tag{2}$$

$$\lim_{x\to y\in S} B_1\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)u=f_1(y;t); \tag{2'}$$

здесь u — вектор с компонентами $u_1,\ldots,u_N$; $f(y;t)$ — непрерывный вектор с компонентами $f_1(y;t),\ldots,f_{sN/2}(y;t)$, заданный в каждой точке $y\in S$ при $t>0$;

$$|f_j(y,t)|<ce^{\sigma t};\quad c>0;\quad \sigma>0. \tag{α}$$

Система (1) параболична, и для каждого полупространства, ограниченного плоскостью, касательной к S в точке $y\in S$ с орт-нормалью ν_y, направленной внутрь объема v, выполнено условие разрешимости (3).

II. В работе (3) нами было построено решение системы (1) в полупространстве $x_n>0$ с начальным условием (2) и с граничным условием $\lim\limits_{x_n\to 0} B(\partial/\partial x)u(x;t)=f(x';t)$. В отличие от матрицы $B_1(\partial/\partial x)$, в матрице $B(\partial/\partial x)$ порядок дифференцирования в i-й строке равен $s_i<s$, так что $B(\partial/\partial x)=B_1(\partial/\partial x)$, если принять $s_i=s_1$; кроме условий (α), функция $f(x';t)$ подчинена еще некоторому условию на бесконечности. Это

решение имеет вид

$$u = \frac{1}{(2\pi)^{(n-1)/2}} \int_0^t d\tau \int_{-\infty}^{\infty} G(x' - \xi';\ x_n;\ t - \tau) f(\xi';\ \tau) d\xi'.$$

Производная l-го порядка функции Грина G по некоторой последовательности аргументов $x_1, \ldots, x_n$ при граничной матрице $B_1(\partial / \partial x)$ имеет оценку

$$|D^l G| \leqslant \frac{c \exp[-c_1 |x' - \xi'|^{s/(s-1)} (t-\tau)^{-1/(s-1)}]}{(t-\tau)^{(s+n+l-s_1-1)/s} [1 + x_n (t-\tau)^{-1/s}]^{s+n+l-s_1-1}}. \qquad (3)$$

Решение такой же задачи для полупространства, ограниченного плоскостью P с орт-нормалью ν, расположенного произвольно относительно системы координат, запишется в виде

$$u = \frac{1}{(2\pi)^{(n-1)/2}} \int_0^t d\tau \int_{(P)} G^{\nu}(x_p - y;\quad x - x_p;\quad t - \tau) f(y;\ \tau)\, d_y P\ *;$$

здесь x_p — проекция точки $x \in v$ на плоскость P, $y \in P$; неравенство (3) для функции G^{ν} имеет вид

$$|D^l G^{\nu}| \leqslant \frac{c \exp[-c_1 |x_p - y|^{s/(s-1)} (t-\tau)^{-1/(s-1)}]}{(t-\tau)^{(s+n+l-s_1-1)/s} [1 + |x - x_p| (t-\tau)^{-1/(s-1)}]^{s+n+l-s_1-1}}. \qquad (4)$$

Вблизи ограничивающей плоскости P для $B_1 G^{\nu}$ можно получить оценку вида

$$|B_1 G^{\nu}| \leqslant \frac{c \exp[-c_1 |x_p - y|^{s/(s-1)} (t-\tau)^{-1/(s-1)}]\ |x - x_p|}{(t-\tau)^{(s+n)/s}}. \qquad (5)$$

Идея доказательства этого неравенства такова. Пусть $f(\xi';\ \tau) = 0$ для $|x' - \xi'| < \varepsilon$ и $(t - \tau) < \varepsilon$. Применяя граничное условие, получаем

$$\lim_{x_n \to 0} B_1\left(\frac{\partial}{\partial x}\right) \int_0^t d\tau \int_{-\infty}^{\infty} G(x' - \xi';\ x_n;\ t - \tau) f(\xi';\ \tau)\, d\xi' = 0.$$

Делая предельный переход и дифференцирование под знаком интеграла (что здесь законно) и применяя основную лемму вариационного исчисления, заключаем, что $B_1(\partial / \partial x) G(x' - \xi';\ x_n;\ t - \tau)|_{x_n = +0} = 0$ для всех ξ' и τ, за исключением некоторой окрестности точки $(x';\ t)$; замечая, что $B_1 G = \int_0^{x_n} \frac{\partial}{\partial x_n} (B_1 G)\, dx_n$ и используя оценку (3), получаем оценку (5).

III. Решение системы (1) при условиях (2) и (2′) разыскивается в виде

$$u = \frac{1}{(2\pi)^{(n-1)/2}} \int_0^t d\tau \int_{(S)} G^{\nu_y}(x - y;\ t - \tau)\, \varphi(y;\ \tau)\, d_y S;$$

ν_y — орт-нормаль плоскости, касательной к поверхности S в точке $y \in S$, направленная внутрь объема v. Интегрирование производится по поверхности S с переменной точкой y; $\varphi(y;\ t)$ — некоторая непрерывная вектор-функция. Так определенная вектор-функция $u(x;\ t)$ удовлетворяет системе (1) и начальному условию (2); остается подобрать $\varphi(y;\ t)$ так, чтобы удовлетворялось краевое условие (2′).

Вопрос приводится к решению интегрального уравнения на основании следующей леммы о скачке интеграла $B_1\left(\frac{\partial}{\partial x}\right) u_1(x;\ t)$.

---

* В дальнейшем вместо $G^{\nu}(x_p - y;\quad x - x_p;\quad t - \tau)$ будем писать $G^{\nu}(x - y;\quad t - \tau)$.

Лемма 1.

$$\lim_{x\to z\in S} B_1\left(\frac{\partial}{\partial x}\right) u(x;\, t) = B_1\left(\frac{\partial}{\partial x}\right) u(x;\, t)\Big|_{x=z} + \varphi(z;\, t).$$

Для доказательства поверхность S разбивают на две части: малую часть S_1, содержащую точку z, и остальную часть S_2. Теперь можно написать

$$B_1\left(\frac{\partial}{\partial x}\right) u(x;\, t) = I_1(x;\, t) + I_2(x;\, t).$$

Здесь

$$I_i(x;\, t) = \frac{1}{(2\pi)^{(n-1)/2}} \int_0^t d\tau \int_{(S_1)} B_1\left(\frac{\partial}{\partial x}\right) G^{\nu_y}(x-y;\, t-\tau)\, \varphi(y;\, \tau)\, d_y S \quad (i = 1,\, 2).$$

Так как в интеграле I_2 точка $y \neq z$, то здесь законен предельный переход и дифференцирование под знаком интеграла и, следовательно,

$$\lim_{x\to z\in S} I_2(x;\, t) = I_2(z;\, t).$$

Остается показать, что при достаточно малых диаметре участка S_1 и $|x-z|$ имеет место неравенство

$$|I_1(x;\, t) - \varphi(z;\, t)| < \varepsilon.$$

В силу малости участка S_1 и выпуклости S можно считать, что S_1 проектируется однозначно на касательную к S в точке z плоскости T_z. Теперь

$$I_1(x;\, t) = \frac{1}{(2\pi)^{(n-1)/2}} \int_0^t d\tau \int_{(T_z')} B_1\left(\frac{\partial}{\partial x}\right) G^{\nu_z}(x-y;\, t-\tau)\, \varphi(y;\, \tau) \frac{d_y T_z}{\cos(\nu_y \nu_z)} +$$

$$+ \frac{1}{(2\pi)^{(n-1)/2}} \int_0^t d\tau \int_{(S_1)} \left\{ B_1\left(\frac{\partial}{\partial x}\right) G^{\nu_y}(x-y;\ t-\tau) - \right.$$

$$\left. - B_1\left(\frac{\partial}{\partial x}\right) G^{\nu_z}(x-y;\ t-\tau) \right\} \varphi(y;\, \tau)\, d_y S;$$

(T_z') — проекция области S_1 на плоскость T_z.

Из результатов работы [3] следует, что первый из этих интегралов мало отличается от $\varphi(z;\, t)$ ($\cos(\nu_y \nu_z)$ близок к единице). Доказывается, что второй интеграл стремится к нулю вместе с диаметром области S_1. Используя эту лемму и граничное условие (2′), получаем интегральное уравнение для определения $\varphi(z,\, t)$. Оно имеет вид

$$\varphi(z;\, t) + \frac{1}{(2\pi)^{(n-1)/2}} \int_0^t d\tau \int_{(S)} B_1\left(\frac{\partial}{\partial x}\right) G^{\nu_y}(x-y;\ t-\tau)\Big|_{x=z} \varphi(y;\ \tau)\, d_y S =$$

$$= f(z;\, t). \qquad (6)$$

IV. Для решения уравнения (6) применим метод последовательных приближений. Положим

$$\varphi_0(z;\, t) = f(z;\, t)$$

и определим $\varphi_n(z;\, t)$ из рекуррентного соотношения

$$\varphi_n(z;\, t) = -\frac{1}{(2\pi)^{(n-1)/2}} \int_0^t d\tau \int_{(S)} B_1\left(\frac{\partial}{\partial x}\right) G^{\nu_y}(x-y;\, t-\tau)\Big|_{x=z} \varphi(y;\, \tau)\, d_y S.$$

Бесконечный ряд $\varphi_0 + \varphi_1 + \ldots + \varphi_n + \ldots$ представляет собою формальное решение уравнения (6). Пусть

$$|\varphi_{n-1}(z;\, t)| < k\psi(t) \quad (k > 0).$$

Применяя оценку (5), получаем для $\varphi_n(z;\,t)$

$$|\varphi_n(z;\,t)| \leqslant kc\int_0^t \psi(\tau)\,d\tau \int_{(S)} \frac{\exp\left[-c_1 |z_{T_y} - y|^{s/(s-1)} (t-\tau)^{-1/(s-1)}\right] |z - z_{T_y}|}{(t-\tau)^{(s+n)/s}}\, d_y S.$$

Пусть α — угол между вектором $z - y$ и ν_y и $r = |z - y|$. Примем, что $0 < \alpha_0 \leqslant \alpha \leqslant \pi/2$. Теперь

$$|z_{T_y} - y| = r\sin\alpha; \quad |z - z_{T_y}| = r\cos\alpha;$$

$$|\varphi_n(z;\,t)| \leqslant$$

$$\leqslant kc\int_0^t \frac{\psi(\tau)\,d\tau}{(t-\tau)^{(s+n)/s}} \int_S \exp\left[-c_1 r^{s/(s-1)} \sin^{s/(s-1)}\alpha\,(t-\alpha)^{-1/(s-1)}\right] r\cos\alpha\, d_y S.$$

Из условия Ляпунова следует, что $\cos\alpha < \lambda r^{\mu}$ ($\lambda > 0$; $0 < \mu \leqslant 1$), и, следовательно,

$$|\varphi_n(z;\,t)| \leqslant$$

$$\leqslant kc\int_0^t \frac{\psi(\tau)\,d\tau}{(t-\tau)^{(n+s)/s}} \int_S \exp\left[-c_2 r^{s/(s-1)}\,(t-\tau)^{-1/(s-1)}\right] r^{1+\mu}\, d_y S \quad (c_2 > 0). \quad (7)$$

Из точки y как из центра проведем сферу радиусом r, которая вырежет на поверхности S участок с мерой $\omega(r)$. Так как этот участок есть $(n-1)$-мерный объем, то могут быть найдены два положительных числа a и b такие, что имеют место неравенства

$$ar^{n-1} \leqslant \omega(r) \leqslant br^{n-1}.$$

Усиливая неравенство (7), напишем

$$|\varphi_n(z;\,t)| \leqslant c_3\int_0^t \frac{\psi(\tau)\,d\tau}{(t-\tau)^{(n+s)/s}} \times$$

$$\times \int_0^{\infty} \exp\left[-c_2\omega^{s/(s-1)\,(n-1)}\,(t-\tau)^{-1/(s-1)}\right] \omega^{(1+\mu)/(n-1)}\, d\omega \quad (c_3 > 0).$$

Полагая $\omega^{1/(n-1)} = \theta\,(t-\tau)^{1/s}$, снова усиливая неравенство и изменяя значения параметров, напишем

$$|\varphi_n(z;\,t)| \leqslant$$

$$\leqslant c_3\int_0^t \frac{\psi(\tau)\,d\tau}{(t-\tau)^{(s-\mu)/s}} \int_0^{\infty} \exp\left[-c_2\theta^{s/(s-1)}\right] \theta^{\mu+n-1}\, d\theta \leqslant c_4\int_0^t \frac{\psi(\tau)\,d\tau}{(t-\tau)^{(s-\mu)/s}} \quad (c_4 > 0).$$

Используя оценку и условие (α), получаем

$$|\varphi_n(z;\,t)| \leqslant c_4 \frac{\mu}{s} e^{\sigma t} \frac{\Gamma^n(\mu/s)}{n\Gamma(n\mu/s)}\, t^{n\mu/s},$$

что обеспечивает абсолютную и равномерную сходимость $\sum_{n=0}^{\infty} \varphi_n(z;\,t)$.

Накладывая дополнительные ограничения на функцию $f(y;\,t)$ ($f(y;\,0) = 0$), можно распространить полученные результаты на случай более общих граничных условий, характеризуемых матрицей $B(\partial/\partial x)$.

Обобщение результатов этой статьи на случай переменных коэффициентов матрицы граничных условий, непрерывно зависящих от $y \in S$, достигается без наложения дополнительных условий.

Львовский политехнический
институт

Поступило
31 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] З. Я. Шапиро, Матем. сборн., **28** (70), 1 (1951). [2] Я. Б. Лопатинский, Укр. матем. журн., 5, № 2 (1953). [3] Т. Я. Загорский, ДАН, **106**, № 1 (1956); **111**, № 4 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

МАТЕМАТИКА

М. А. КРАСНОСЕЛЬСКИЙ и Я. Б. РУТИЦКИЙ

О НЕКОТОРЫХ НЕЛИНЕЙНЫХ ОПЕРАТОРАХ В ПРОСТРАНСТВАХ ОРЛИЧА

(Представлено академиком П. С. Александровым 30 V 1957)

Пусть $M(u)$ и $N(v)$ — две взаимно дополнительные на Юнгу N'-функции, G — некоторое компактное множество конечномерного пространства. Через L_M^* обозначается пространство Орлича $L_M^*(G)$, т. е. линейная оболочка множества L_M функций $u(x)\,(x \in G)$, для которых $\rho(u; M) = \int_G M[u(x)]\,dx$.

Норма в L_M^* определяется равенством

$$\|u\|_M = \sup_{\rho(v;\, N)\leqslant 1} \int_G u(x)\,v(x)\,dx. \tag{1}$$

Через E_M обозначается подпространство L_M^*, являющееся замыканием в L_M^* множества ограниченных на G функций, через $\hat{L}_M^*$ — пространство Орлича $L_M^*(\hat{G})$, где $\hat{G}$ — топологическое произведение $G \times G$. Аналогично определяется $\hat{E}_M$.

Говорят, что N'-функция $M(u)$ удовлетворяет Δ_2-условию, если при больших значениях u $M(2u) \leqslant KM(u)$. Говорят, что N'-функция $M(u)$ удовлетворяет Δ'-условию, если при больших значениях u и v $M(uv) \leqslant CM(u)\,M(v)$.

В настоящей заметке изучаются некоторые свойства операторов и функционалов, определенных на L_M^*.

1. Пусть $f(x, u)$ $(x \in G,\ -\infty < u < \infty)$ — функция, удовлетворяющая условиям Каратеодори, т. е. непрерывна по u при каждом x и измерима по x при каждом фиксированном u. Через $\mathfrak{f}$ обозначается оператор, определенный равенством $\mathfrak{f}u(x) = f[x, u(x)]$.

В заметке ([1]) были установлены признаки дифференцируемости оператора $\mathfrak{f}$ в некоторой изолированной точке пространства Орлича. Здесь мы указываем одно из условий дифференцируемости оператора $\mathfrak{f}$ в некотором шаре.

Теорема 1. *Пусть N'-функции $M_1(u)$, $M_2(u)$ и $\Phi(u)$ удовлетворяют следующему условию: существуют такие дополнительные друг к другу N'-функции $R(u)$ и $Q(u)$, что при больших значениях аргумента и некотором $\alpha > 0$*

$$R(\alpha u) < M_2^{-1}[M_1(u)], \quad Q(\alpha u) < M_2^{-1}[\Phi(u)], \tag{2}$$

или, если N'-функция $M_2(u)$ удовлетворяет Δ'-условию,

$$R(\alpha u) < M_1[M_2^{-1}(u)], \quad Q(\alpha u) < \Phi[M_2^{-1}(u)], \tag{3}$$

$M_2^{-1}(v)$ — функция, обратная к $M_2(u)$. Пусть функция $f(x, u)$ вместе со своей производной $f'_u(x, u)$ удовлетворяет условиям Каратеодори, причем оператор $\mathfrak{f}$ действует из некоторого шара $T \subset L_{M_1}^*$ в пространство $L_{M_2}^*$, а оператор $\mathfrak{f}_1 u(x) = f'_u[x, u(x)]$ действует из шара T в пространство L_Φ^* и непрерывен.

Тогда оператор $\mathfrak{f}$ *в каждой внутренней точке шара* T *дифференцируем по Фреше и его дифференциал Фреше* Bh *в точке* $u(x) \in T$ *определяется равенством*

$$Bh(x) = f'_u[x, u(x)] \cdot h(x) \quad (h(x) \in L^*_{M_1}).$$

При доказательстве этой теоремы использовано следующее, имеющее, как нам кажется, самостоятельный интерес для общей теории пространств Орлича, утверждение.

Теорема 2. *Пусть* N'*-функции* $M_1(u)$, $M_2(u)$ *и* $\Phi(u)$ *удовлетворяют одному из условий* (2) *или* (3). *Тогда для любой пары функций* $a(x) \in L^*_{\Phi}$, $u(x) \in L^*_{M_1}$ *произведение* $a(x)u(x)$ *принадлежит* $L^*_{M_2}$, *причем*

$$\|a(x)u(x)\|_{M_2} \leqslant K\|u\|_{M_1}\|a\|_{\Phi},$$

где постоянная K *зависит от функций* $a(x)$, $u(x)$.

Эта теорема обобщает известное утверждение, что при условии $\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} < 1$ произведение $a(x)u(x)$ принадлежит пространству L^{α_3}, где $a(x) \in L^{\alpha_1}$, $u(x) \in L^{\alpha_2}$, $\alpha_3 = \frac{\alpha_1\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2}$.

2. В той же заметке [1] установлены условия полной непрерывности нелинейного интегрального оператора

$$H\varphi(x) = \int_G K(x, y) f[y, \varphi(y)]\, dy.$$

Рассмотрим оператор более общего вида

$$K\varphi(x) = \int_G K[x, y, \varphi(y)]\, dy. \tag{4}$$

Теорема 3. *Пусть* $M(u)$ *и* $N(v)$ *— дополнительные друг к другу* N'*-функции, вторая из которых удовлетворяет* Δ'*-условию. Пусть*

$$|K(x, y, u)| \leqslant K(x, y)[a(x) + R(|u|)] \quad (x, y \in G, -\infty < u < \infty),$$

где $K(x, y) \in \hat{E}_M$; $a(x) \in L_N$; $R(u)$ *— неотрицательная неубывающая при* $u > 0$ *функция. Пусть, наконец, найдутся такие положительные числа* β, γ *и* k, *что при больших значениях аргумента*

$$N[\beta R(\gamma u)] \leqslant kM(u). \tag{5}$$

Тогда оператор (4) *действует из некоторого шара* T *пространства* L^*_{Φ} *в пространство* L^*_{Φ} *и вполне непрерывен. Здесь* $\Phi(u)$ *— произвольная* N'*-функция, удовлетворяющая при больших значениях* u *неравенству*

$$N[\beta R(\gamma u)] \leqslant k\Phi(u) \leqslant kM(u). \tag{6}$$

Напомним, что $K(x, y) \in \hat{E}_M$, если при всех α

$$\int\int_G M[\alpha K(x, y)]\, dx\, dy < \infty.$$

В условиях этой теоремы оператор (4) определен на всем пространстве L^*_{Φ}, если в неравенствах (5) и (6) можно брать γ сколь угодно большие, например, если N'-функция $\Phi(u)$ удовлетворяет Δ_2-условию или если аналогичному неравенству удовлетворяет функция $R(u)$.

Условия (5) и (6) могут быть в некоторых случаях записаны в более простом виде. Например, если N'-функция $\Phi(u)$ при больших значениях u удовлетворяет неравенству

$$N[\Phi(u)] \leqslant \Phi(\alpha u), \tag{7}$$

то условия (5) и (6) выполняются, если при больших значениях u

$$R(\alpha\gamma u) \leqslant k\Phi(u) \leqslant kM(u).$$

В качестве $\Phi(u)$ можно выбрать и функцию $M(u)$. При этом условие (7), вообще говоря, выполняется, если $M(u)$ растет быстрее любой степенной. Более точно, условие (7) выполняется, если $M(u)$ удовлетворяет Δ_3-условию: при больших значениях u

$$u\,M(u) < M(k_1 u).$$

Теорема 3 позволяет устанавливать полную непрерывность операторов (4), содержащих существенно нестепенные нелинейности.

Пусть, например,

$$|K(x, y, u)| \leqslant K(x, y)\, e^{\alpha u} \quad (x, y \in G,\ -\infty < u < \infty),$$

причем

$$K(x, y) \leqslant a\,|\ln r|^{1-\beta_0} + b,$$

где $a, b > 0$; r — расстояние между точками $x, y \in G$; $0 < \beta_0 < 1$.

Тогда оператор (4) вполне непрерывен в некотором шаре пространства $L^{\bullet}_{\Phi_0}$, где $\Phi_0(u) = e^{|u|} - |u| - 1$, и вполне непрерывен во всем пространстве $L^{\bullet}_{\Phi}$, $\Phi(u)$ — любая функция вида $e^{|u|^{1+\beta}} - 1$, $0 < \beta < \beta_0$.

В условиях теоремы 3 функция $M(u)$ растет быстрее некоторой степенной, так как дополнительная к ней функция $N(v)$ удовлетворяет Δ'-условию. Рассмотрим теперь случай, когда N'-функция $M(u)$ растет медленнее любой степенной $|u|^{1+\alpha}$ $(\alpha > 0)$. При этом, вообще говоря, дополнительная функция $N(v)$ удовлетворяет Δ_3-условию.

Теорема 4. *Пусть $M(u)$ и $N(v)$ — дополнительные друг к другу N'-функции, вторая из которых удовлетворяет Δ_3-условию. Пусть*

$$|K(x, y, u)| \leqslant K(x, y)\,[a(x) + R(|u|)] \quad (x, y \in G, -\infty < u < \infty),$$

где $K(x, y) \in \hat{L}_M$; $a(x) \in L^{\bullet}_N$; $R(u)$ — неотрицательная неубывающая при $u > 0$ функция. Пусть, наконец, найдется такое $C > 0$, что при больших значениях аргумента выполняется неравенство

$$R(u) < C\,\frac{M(u)}{u}.$$

Тогда существует такое пространство Орлича $L^{\bullet}_{\Phi}$, в котором действует и вполне непрерывен оператор (4).

Условия теоремы, например, выполняются, если

$$|K(x, y, u)| \leqslant K(x, y)\,[a + \ln(|u| + 1)],$$

$$\iint\limits_{\hat{G}} K(x, y) \ln [K(x, y) + 1]\, dx\, dy < \infty.$$

Условия дифференцируемости оператора (4) в некотором шаре пространства $L^{\bullet}_{\Phi}$ можно получить в форме, аналогичной теореме 1, а более тонкие условия дифференцируемости в одной точке — в форме, аналогичной соответствующей теореме для операторов $\mathbf{f}$ и H в [1].

Теоремы 3 и 4 позволяют применить общие методы нелинейного функционального анализа к исследованию уравнений с оператором (4), содержащим нелинейности разных видов (например, экспоненциальные). Стандартные рассуждения приводят к теоремам о существовании решений, собственных функций, о точках бифуркации и т. п.

3. Некоторые общие теоремы о нелинейных операторных уравнениях относятся к пространствам с дифференцируемой нормой. В связи с этим авторы рассмотрели вопрос о дифференцируемости нормы в пространствах Орлича. Заметим, что указанные ниже утверждения допускают обобщение на так называемые модулированные пространства, теория которых развивается группой японских математиков во главе с Накано (см., например, [2]).

В этом пункте предполагается, что N'-функция $M(u)$ имеет непрерывно дифференцируемую производную $p(u)$, а дополнительная N'-функция $N(v)$ удовлетворяет Δ_2-условию.

Теорема 5*. *Если производная $p'(u)$ монотонна и положительна при $u \neq 0$, то норма* (1) *является дифференцируемым функционалом на E_M. Градиент* Γ *нормы* (1) *определяется равенством*

$$\Gamma u(x) = p(k^* u(x)) \quad (u(x) \in E_M),$$

где k^* определяется уравнением

$$\int_G N[p(k^* | u(x)|)]\, dx = 1.$$

Напомним, что оператор Γ, действующий из E_M в L_N^*, называется градиентом функционала $F(u)$, определенного на E_M, если

$$\lim_{h(x) \in E_M,\ \|h\|_M \to 0} \frac{|F(u+h) - F(u) - (\Gamma u, h)|}{\|h\|_M} = 0.$$

Через (w, h), как обычно, обозначается скалярное произведение

$$(w, h) = \int_G w(x)\, h(x)\, dx \qquad (w(x) \in L_N^*,\ h(x) \in E_M).$$

Отметим, что из этой теоремы вытекает известная теорема Мазура о формуле для градиента нормы в L^p.

4. В пространстве Орлича можно вводить и другие, отличные от (1), нормы. Одну из таких норм широко применял Люксембург [3].

Эта норма $\|u\|_{(M)}$ определяется следующим образом:

$$\|u\|_{(M)} = \inf k, \tag{8}$$

где infimum берется по всем таким $k > 0$, для которых

$$\rho\left(\frac{u}{k};\ M\right) = \int_G M\left[\frac{u(x)}{k}\right] dx \leqslant 1. \tag{9}$$

Теорема 6. *Пусть N'-функция $M(u)$ имеет непрерывную производную $p(u)$, а дополнительная функция $N(v)$ удовлетворяет Δ_2-условию. Тогда норма, определенная равенствами* (8) *и* (9), *является дифференцируемым функционалом на E_M. Градиент Γ_1 этой нормы определяется формулой*

$$\Gamma_1 u(x) = \frac{p\left(\frac{u(x)}{\|u\|_{(M)}}\right)}{\int_G p\left(\frac{u(x)}{\|u\|_{(M)}}\right) \frac{u(x)}{\|u\|_{(M)}}\, dx}.$$

Воронежский государственный университет

Поступило 30 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. А. Красносельский, Я. Б. Рутицкий, ДАН, **84**, № 4 (1953). [2] H. Nakano, Modulared Semi-Ordered Linear Spaces, Tokyo Math. Book series, **1**, Maruzen, 1950. [3] W. A. J. Luxemburg, Banach Function Spaces, Technische Hogeschool te Delft, 1955.

* При доказательстве этой теоремы были использованы некоторые предложения, установленные авторами совместно с Н. Г. Шимко.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

МАТЕМАТИКА

И. С. КУКЛЕС

О МЕТОДЕ ФРОММЕРА ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБОЙ ТОЧКИ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 10 IV 1957)

Рассмотрим дифференциальное уравнение

$$dy/dx = [Y_n(x,y) + Y(x,y)]/[X_n(x,y) + X(x,y)]. \qquad (1)$$

где $X_n(x, y)$ и $Y_n(x, y)$ — однородные полиномы степени n; X и Y — аналитические функции, содержащие члены порядка выше n. Если уравнение возможных касательных $xY_n(x, y) - yX_n(x, y) = 0$ имеет действительные корни, то вопрос о том, существуют ли характеристики, входящие в начало с определенной касательной, или нет, и, если такие характеристики существуют, то будет ли множество их конечным или бесконечным, является весьма сложным и в общем случае до конца не решен. Наиболее эффективным для этого исследования нам представляется метод М. Фроммера ([1]), основанный на изучении порядка и меры кривизны характеристик, входящих в начало, к сожалению, намеченный им только в самых общих чертах. Настоящая работа посвящена дальнейшему развитию этого метода.

Дадим определение порядка и меры кривизны. Пусть L — некоторый отрезок характеристики уравнения (1) в интервале $(0, x)$ при $x > 0$. Пусть x и y — текущие координаты на L; λ — действительный параметр. Доказано, что функция $u(x, \lambda) = y/x^\lambda$ стремится к определенному пределу (конечному или бесконечному), когда x стремится к нулю справа; назовем этот предел $k(\lambda)$. Рассмотрим два множества: множество E_1 значений λ, для которых $k(\lambda) = 0$, и множество E_2 значений λ, для которых $k(\lambda) = \infty$.

Могут представиться следующие возможности:

1. Множество E_2 пусто. В этом случае легко показать, что все λ принадлежат к множеству E_1; характеристика L имеет бесконечный порядок кривизны.

2. Множество E_1 пусто. Все λ принадлежат к множеству E_2, и характеристика L имеет бесконечный отрицательный порядок кривизны.

3. Множества E_1 и E_2 не пусты. В этом случае множество E_1 ограничено сверху, а множество E_2 ограничено снизу. Точную верхнюю границу $\bar{\lambda}$ множества E_1 (она совпадает с точной нижней границей множества E_2) мы назовем порядком кривизны характеристики L, а величину $k(\bar{\lambda}) = \gamma$ — мерой кривизны характеристики L. Порядок кривизны $\bar{\lambda}$ принадлежит к множеству E_1, или E_2, или не принадлежит ни к одному из этих множеств, в зависимости от того, будет ли мера кривизны γ равна нулю, или бесконечности, или отлична от нуля и бесконечности. Если порядок кривизны $\bar{\lambda}$ равен нулю, то характеристика L входит в начало лишь при условии, что мера кривизны также равна нулю. Вообще, если $\bar{\lambda}$ — порядок кривизны, то $k(\bar{\lambda} - \varepsilon) = 0$ и $k(\bar{\lambda} + \varepsilon) = \infty$ при всяком $\varepsilon > 0$. Это значит, что множества E_1 и E_2 можно рассматривать соответственно как низший и высший класс дедекиндова сечения, определяющего порядок кривизны $\bar{\lambda}$. Чтобы найти, какие порядки и меры кривизны возможны, напишем уравнение (1) в виде

$$\frac{dy}{dx} = \frac{a_0(x) + ya_1(x) + \ldots + y^{n-1}a_{n-1}(x) + y^n a_n(x) + y^{n+1}F_1(x,y)}{b_0(x) + yb_1(x) + \ldots + y^{n-1}b_{n-1}(x) + y^p b_p(x) + y^{p+1}F_2(x,y)}, \qquad (2)$$

$a_0(x) = x^{k_0}(a_{0,0} + a_{0,1}x + a_{0,2}x^2 + \ldots), \ldots, a_{n-1}(x) = x^{k_{n-1}}(a_{n-1,0} + a_{n-1,1}x + a_{n-1,2}x^2 + \ldots)$, $a_n(x) = a + a_{n,1}x + a_{n,2}x^2 + \ldots$; $b_0(x) = x^{m_0}(b_{0,0} + b_{0,1}x + b_{0,2}x^2 + \ldots), \ldots, b_{p-1}(x) = x^{m_{p-1}}(b_{p-1,0} + b_{p-1,1}x + b_{p-1,2}x^2 + \ldots)$, $b_p(x) = b + b_{p,1}x + b_{p,2}x^2 + \ldots$ Показатели $k_0, \ldots, k_n$, $m_0, \ldots, m_p$ положительны, а из коэффициентов a и b хотя бы один отличен от нуля (в противном случае правая часть уравнения (2) сокращается на x). Функции $F_1(x,y)$ и $F_2(x,y)$ аналитические.

Введя в уравнение (2) подстановку $y = ux^\lambda$, получим

$$du/dx = [f_1(x,u) - \lambda u f_2(x,u)]/xf_2(x,u) \qquad (3)$$

где $f_1(x,u) = x^{-\lambda}a_0(x) + ua_1(x) + u^2x^\lambda a_2(x) + \ldots + u^n x^{(n-1)\lambda}a_n(x) + u^{n+1}x^{n\lambda}\theta_1(x,u)$, $f_2(x,u) = x^{-1}b_0(x) + ux^{\lambda-1}b_1(x) + u^2x^{2\lambda-1}b_2(x) + \ldots + u^p x^{p\lambda-1}b_p(x) + u^{p+1}x^{(p+1)\lambda-1}\theta_2(x,u)$; функции $\theta_1(x,u)$ и $\theta_2(x,u)$ непрерывны в окрестности оси $x = 0$.

Числитель и знаменатель правой части уравнения (3) содержат различные степени x, зависящие от параметра λ. Для выяснения вопроса о том, какая из этих степеней является наименьшей, мы построим следующую схему (см. рис. 1); на оси Ox откладываем параметр λ, который принимаем за независимое переменное, а на оси ординат — те показатели x в выражениях $f_1(x,u)$ и $f_2(x,u)$, которые при некоторых значениях λ могут быть наименьшими, а именно:

$$e_1 = (n-1)\lambda, \quad e_2 = (n-2)\lambda + k_{n-1}, \ldots, e_n = k_1, \; e_{n+1} = k_0 - \lambda; \qquad (4)$$

$$\bar{e}_1 = p\lambda - 1, \quad \bar{e}_2 = (p-1)\lambda - 1 + m_{p-1}, \ldots, \bar{e}_p = \lambda + m_1 - 1,$$

$$\bar{e}_{p+1} = m_0 - 1. \qquad (4')$$

Остальные показатели x в выражениях $f_1(x,u)$ и $f_2(x,u)$ не могут быть наименьшими ни при каком $\lambda > 0$, и мы их на схеме не откладываем. Таким образом мы получаем на нашей схеме конечное число прямых (4) (сплошные линии) и конечное число прямых (4′) (пунктир).

Рассмотрим ломаную $ABCDEF$, составленную из прямых нашей схемы так, чтобы между этой ломаной и осью абсцисс не было других прямых схемы. Эту ломаную называем характеристической, а абсциссы ее вершин — характеристическими числами. Для каждого значения λ наименьший показатель x в числителе правой части (3) равен ординате характеристической ломаной в соответствующей точке.

Мы доказали следующие положения:

1. *Для существования характеристик уравнения* (1), *отличных от оси Ox и входящих в начало с бесконечным порядком кривизны, необходимы и достаточны следующие условия:* а) *сплошная прямая* $e_{n+1} = k_0 - \lambda$ *на схеме отсутствует* ($a_0(x) \equiv 0$, *т. е. ось Ox есть характеристика*); б) *сплошная прямая* $e_n = k_1$ *расположена ниже пунктирной прямой* $\bar{e}_p = m_0 - 1$ ($k_1 < m_0 - 1$); в) *если сумма показателей* $k_1 + m_0$ *нечетна, то имеет место неравенство* $a_{1,0}b_{0,0} > 0$.

2. *Для существования характеристик уравнения* (1), *входящих в начало с нулевым порядком кривизны и отличных от оси Oy, необходимы и достаточны следующие условия:* а) *прямая* $e_1 = p\lambda - 1$ *на схеме отсутствует* (*т. е. ось Oy есть характеристика*); б) *крайним левым звеном характеристической ломаной является пунктирная прямая* $\bar{e}_i = (p - i + 1)\lambda$, *расположенная ниже сплошной прямой* $e_1 = (n-1)\lambda$ (*это имеет место, если хотя бы одна из функций* $b_i(x)$ *содержит линейный член вида* $b_{i,0}x$, *причем* $i < n - 1$); в) *если сумма показателей* $i + n$ *нечетна, то имеет место неравенство* $ab_{i,0} > 0$.

Мы будем различать три типа конечных и отличных от нуля порядков

кривизны: обыкновенные порядки кривизны, квазиособые и особые. Обыкновенными порядками кривизны будем называть такие порядки, каждому из которых соответствует лишь конечное число различных мер кривизны, причем сами эти меры конечны и отличны от нуля.

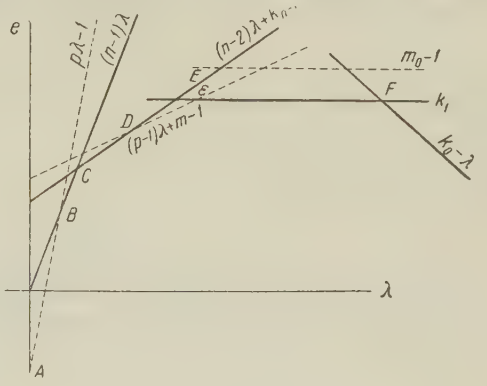


Рис. 1

Левому квазиособому порядку кривизны соответствует только нулевая мера кривизны, а правому квазиособому порядку соответствует только бесконечная мера кривизны, причем для того и другого случая число характеристик, входящих в начало, бесконечно велико. Особому порядку кривизны соответствует бесконечное множество различных мер кривизны (в том числе нулевой и бесконечной), причем для любой наперед заданной меры кривизны (кроме, возможно, конечного числа этих мер) существует одна и только одна характеристика, входящая в начало с этой мерой. Будем различать обыкновенные и особые звенья характеристической ломаной. Обыкновенным звеном назовем такое, которое состоит или только из сплошной или только из пунктирной прямой. Особое звено состоит из двух слившихся прямых: сплошной и пунктирной. Нами доказаны следующие положения:

3. *Конечные и отличные от нуля порядки кривизны, соответствующие обыкновенным звеньям характеристической ломаной, могут быть только обыкновенными. Обыкновенные порядки кривизны равны характеристическим числам.*

4. *Левый квазиособый порядок кривизны может быть равен только абсциссе левого конца, а правый квазиособый порядок кривизны — абсциссе правого конца характеристической ломаной.*

5. *Порядок кривизны, равный абсциссе точки пересечения двух особых звеньев, является особым.*

6. *Если в точке пересечения особого и обыкновенного звеньев пересекаются более чем две прямых схемы, не сливающиеся между собой, то соответствующий порядок кривизны будет одновременно обыкновенным и левым квазиособым (если рассматриваемая точка находится на левом конце особого звена) или обыкновенным и правым квазиособым (если данная точка находится на правом конце особого звена).*

7. *Если существует порядок кривизны, соответствующий какой-либо точке особого звена и не совпадающий ни с одним из характеристических чисел, то он является особым.*

Нами найдены простые аналитические критерии различения всех указанных случаев. Если порядок кривизны является нулевым, бесконечным, особым или квазиособым, то всегда существует бесконечное множество характеристик, входящих в начало с этим порядком. Если порядок кривизны является обыкновенным, то уравнение (3) после сокращения принимает вид

$$x^{p/q}\frac{du}{dx} = \frac{P_{n_1}(u) + x^{s/q}\theta_1(x,\ x^{1/q},\ u)}{Q_{p_1}(u) + x^{r/q}\theta_2(x,\ x^{1/q},\ u)}, \qquad (5)$$

где p, q, r, s — целые положительные числа; θ_1 и θ_2 — аналитические функции от x, $x^{1/q}$ и u; $P_{n_1}(u)$ и $Q_{p_1}(u)$ — полиномы, степени которых не превосходят, соответственно, n и p. Все меры кривизны для данного порядка кривизны равны действительным, отличным от нуля корням уравнения

$$P_{n_1}(u) = 0; \qquad (6)$$

если уравнение (6) не имеет таких корней, то характеристик уравнения (1), входящих в начало с данным порядком кривизны, нет. Мы будем различать два вида мер кривизны, соответствующих обыкновенному порядку кривизны: обыкновенные меры кривизны и специальные. Для обыкновенных мер кривизны $P_{n_1}(u) = 0$, но $Q_{p_1}(u) \neq 0$. Для специальных мер кривизны $P_{n_1}(u) = Q_{p_1}(u) = 0$. Пусть $u = \gamma$ есть обыкновенная мера кривизны. Подстановки $x^{1/q} = x_1$ и $u - \gamma = u_1$ приводят уравнение (6) к виду

$$x_1^m du_1/dx_1 = f_0(x_1) + u_1 f_1(x_1) + u_1^2 f_2(x_1) + \ldots, \qquad (7)$$

где число m — целое, положительное, а функции f_1, f_2, ... — аналитические в окрестности начала. Если $f_0(0) \neq 0$, то уравнение (7) есть уравнение Брио и Буке, для которого известно ([3]), что в начало входит справа бесконечное множество характеристик или только одна характеристика, в зависимости от того, будет ли $f_0(0) > 0$, или $f_0(0) < 0$. Если $f_0(0) = 0$, то младшая из функций $f_i(x_1)$, содержащих свободный член, имеет номер n_1 ($n_1 \leqslant n$). В этом случае уравнение (7) является обобщенным уравнением Брио и Буке, которое с помощью серии подстановок

$$u_1 = (u_2 - \gamma_2) x_1^{\lambda_2}, \; u_2 = (u_3 - \gamma_3) x_1^{\lambda_3}, \ldots, u_{N-1} = (u_N - \gamma_N) x_1^{\lambda_N}, \qquad (8)$$

(где величины $\lambda_2, \lambda_3, \ldots, \lambda_N$ и $\gamma_2, \gamma_3, \ldots, \gamma_N$ являются последовательными порядками и мерами кривизны) приводится либо к такому обобщенному уравнению Брио и Буке, для которого имеется нулевой, бесконечный, особый или квазиособый порядок кривизны, либо к такому уравнению, для которого ни одна из мер кривизны не имеет действительных корней, либо, наконец, к простому уравнению Брио и Буке. Н. Б. Хаимов доказал ([4]), что число N преобразований (8) определяется неравенством

$$N \leqslant [m/2] f(n_1), \qquad (9)$$

где функция целочисленного аргумента $f(n)$ определяется так:

$$f(0) = 0, \quad f(1) = 1, \quad f(2) = 4,$$
$$f(n) = 4[n + n(n-2) + n(n-2)(n-4) + \ldots + n!!] + n!! \quad (n > 2). \qquad (10)$$

В последнее время автор совместно с Д. М. Грузом уточнил этот результат Н. Б. Хаимова, показав, что для $f(n)$ можно пользоваться более простой формулой $f(n) = 4n!!$

Итак, для обыкновенного порядка и обыкновенной меры кривизны существует либо бесконечное множество характеристик, либо одна, либо ни одной характеристики, входящей в начало справа (или слева) и имеющей данный порядок и меру. Различение каждой из этих трех возможностей устанавливается конечным числом операций, точная верхняя граница которых устанавливается формулами (9) и (10). Если γ — специальная мера кривизны, то подстановки $x = x_1^q$, $u - \gamma = \bar{u}$ уже не приведут уравнение (5) к виду (7), но приведут к уравнению того же типа, что и (5). Автор совместно с Д. М. Грузом доказали, что, если начало является изолированной особой точкой для уравнения (1), то после конечного числа подстановок вида (8) (точная верхняя граница этого числа подстановок нами найдена) либо уравнение (1) приводится к типу (7), либо обнаруживается, что в начало не входят характеристики с определенными касательными. В частности, если числитель и знаменатель правой части уравнения (1) являются полиномами степени n, то число подстановок (8) не превосходит $n!n^2$.

Узбекский государственный университет
им. Алишера Навои

Поступило
3 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] M. Frommer, Math. Ann., 99 (1928). [2] В. В. Немыцкий, В. В. Степанов, Качественная теория дифференциальных уравнений, М., 1949. [3] J. Bendixon, Acta Math., 24, 1 (1901). [4] Н. Б. Хаимов, Уч. зап. Сталинабадск. пед. инст., № 1, 92 (1952).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

МАТЕМАТИКА

З. Л. ЛЕЙБЕНЗОН

ОБ ОЦЕНКЕ СОБСТВЕННЫХ ЧИСЕЛ САМОСОПРЯЖЕННЫХ ОПЕРАТОРОВ*

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 31 V 1957)

1°. Пусть A — самосопряженный (не обязательно ограниченный) оператор в гильбертовом пространстве H. Предположим, что у оператора A дискретный спектр.

Возьмем элемент $x \in H$; тогда

$$x = \sum_i x_i e_i,$$

где все $x_i \neq 0$ и нормированные собственные функции $e_1, e_2, \ldots$ оператора A соответствуют различным собственным числам $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$

В совокупности M функций $F(\lambda)$, для которых сходится ряд $\sum_i |F(\lambda_i)|^2 |x_i|^2 = \|F\|^2$, введем скалярное произведение

$$(F, G) = \sum_i F(\lambda_i) \overline{G(\lambda_i)} |x_i|^2. \tag{1}$$

Лемма. *Пусть $F(\lambda)$ и $\Phi(\lambda)$ — функции из M и $\|\Phi\| > 0$. Тогда существует такое собственное число λ оператора A, что $\Phi(\lambda) \neq 0$ и* $\frac{|F(\lambda)|}{|\Phi(\lambda)|} \leqslant \frac{\|F\|}{\|\Phi\|}$.

Доказательство. Так как

$$\sum_i |\Phi(\lambda_i)|^2 |x_i|^2 = \|\Phi\|^2 > 0,$$

то $\Phi(\lambda_i) \neq 0$ для некоторого λ_i. Как легко видеть, либо

$$\frac{\|F\|^2}{\|\Phi\|^2} = \frac{\sum_i |F(\lambda_i)|^2 |x_i|^2}{\sum_i |\Phi(\lambda_i)|^2 |x_i|^2} > \inf_{i, \Phi(\lambda_i) \neq 0} \frac{|F(\lambda_i)|^2}{|\Phi(\lambda_i)|^2},$$

либо

$$\frac{|F(\lambda_i)|}{|\Phi(\lambda_i)|} = \frac{\|F\|}{\|\Phi\|},$$

если $\Phi(\lambda_i) \neq 0$. В обоих случаях лемма верна.

Пусть известно, что $A^n x \in H$. Тогда в M содержится подпространство M_n многочленов от λ степени не выше n. Скалярные произведения многочленов от λ степени не выше n и, в частности, их нормы легко вычи-

* Доложено на семинаре по дифференциальным уравнениям в Институте математики АН УССР в 1950 г.

слить, зная числа

$$p_{\nu+\mu} = (\lambda^\nu, \lambda^\mu) = \sum_i \lambda_i^{\nu+\mu} |x_i|^2 = (A^\nu x,\ A^\mu x), \quad 0 \leqslant \nu,\ \mu \leqslant n. \tag{2}$$

Применяя лемму, взяв в ней в качестве $F(\lambda)$ и $\Phi(\lambda)$ многочлены степени не выше n, отличающиеся линейным множителем, мы будем получать отрезки, содержащие некоторые собственные числа оператора A.

Теорема 1. *Пусть*

$$\varepsilon = \frac{\|(a_0 + a_1\lambda + \ldots + a_{n-1}\lambda^{n-1})(\lambda - \alpha)\|}{\|a_0 + a_1\lambda + \ldots + a_{n-1}\lambda^{n-1}\|} = \frac{\left[\sum\limits_{\nu,\mu=0}^{n-1} (p_{\nu+\mu+2} - 2\alpha p_{\nu+\mu+1} + \alpha^2 p_{\nu+\mu}) a_\nu \bar{a}_\mu\right]^{1/2}}{\left[\sum\limits_{\nu,\mu=0}^{n-1} p_{\nu+\mu} a_\lambda \bar{a}_\mu\right]^{1/2}},$$

где $a_0, a_1, \ldots, a_{n-1}$ — произвольные комплексные числа; α — произвольное действительное число.

Тогда в отрезке $[\alpha - \varepsilon,\ \alpha + \varepsilon]$ содержится одно из собственных чисел оператора A.

Если известны элементы $A^\nu x \in H$ для $0 \leqslant \nu \leqslant n$, то можно вычислить числа $p_{\nu+\mu}$, равные их скалярным произведениям $(A^\nu x,\ A^\mu x)$ в гильбертовом пространстве H; тогда легко вычислить отрезок $[\alpha - \varepsilon,\ \alpha + \varepsilon]$. Полагая в теореме 1 $n = 1$, получим, что при любом действительном значении α отрезок

$$\left[\alpha - \sqrt{\frac{p_2 - 2\alpha p_1 + \alpha^2 p_0}{p_0}},\ \alpha + \sqrt{\frac{p_2 - 2\alpha p_1 + \alpha^2 p_0}{p_0}}\right]$$

содержит некоторое собственное число оператора A.

Для самосопряженного дифференциального оператора A это утверждение при $\alpha = p_1/p_0$ совпадает с результатом Н. Н. Боголюбова и Н. М. Крылова ([1]).

2°. В теореме 1 длина 2ε отрезка, содержащего одно из собственных чисел, есть отношение норм многочленов, степени которых отличаются на 1. Поэтому для того, чтобы ε получить по возможности меньшим, используем многочлены с наименьшей нормой. А именно, из всех многочленов некоторой степени m $(m \leqslant n)$ со старшим коэффициентом 1 выберем многочлен $D_m(\lambda)$ с наименьшей нормой $\|D_m\|$.

Пусть $D_m(r) = 0$, так что $D_m(\lambda) = (\lambda - r)\varphi(\lambda)$. Здесь $\varphi(\lambda)$ — многочлен степени $m - 1$ со старшим коэффициентом 1, а потому $\|\varphi\| \geqslant \geqslant \|D_{m-1}\|$. Пусть в лемме $F(\lambda) = D_m(\lambda)$ и $\Phi(\lambda) = \varphi(\lambda)$. На основании леммы существует такое собственное число λ оператора A, что

$$|\lambda - r| \leqslant \frac{\|D_m\|}{\|\varphi\|} \leqslant \frac{\|D_m\|}{\|D_{m-1}\|}.$$

Для скалярного произведения (1) ортогональные многочлены теории моментов ([2]) — многочлены $D_0(\lambda),\ D_1(\lambda), \ldots, D_n(\lambda)$; в теории моментов ([2]) они изучаются.

Имеем формулы

$$D_m(\lambda) = \frac{\begin{vmatrix} p_0 & \ldots & p_{m-1} & 1 \\ \cdot & & \cdot & \cdot \\ \cdot & & \cdot & \cdot \\ \cdot & & \cdot & \cdot \\ p_m & \ldots & p_{2m-1} & \lambda^m \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} p_0 & \ldots & p_{m-1} \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ p_{m-1} & \ldots & p_{2m-2} \end{vmatrix}}; \qquad \|D_m\|^2 = \frac{\begin{vmatrix} p_0 & \ldots & p_m \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ p_m & \ldots & p_{2m} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} p_0 & \ldots & p_{m-1} \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ p_{m-1} & \ldots & p_{2m-2} \end{vmatrix}}. \tag{3}$$

Вычисление многочленов $D_m(\lambda)$ и чисел $\|D_m\|$ гораздо легче производить не по формулам (3), а на основе использования свойства ортогональности. Например, имеем рекуррентные формулы ([3])

$$\|D_{m-1}\|^2 = (\lambda^{m-1}, D_{m-1}), \quad a_m = \frac{(\lambda^m, D_{m-1})}{\|D_{m-1}\|^2},$$

$$D_m(\lambda) = \lambda D_{m-1}(\lambda) + (a_{m-1} - a_m) D_{m-1}(\lambda) - \frac{\|D_{m-1}\|^2}{\|D_{m-2}\|^2} D_{m-2}(\lambda).$$

Многочлен $D_m(\lambda)$ имеет m различных действительных корней ([2]).

Из сказанного следует:

Теорема 2. *Пусть $r_1, \ldots, r_m$ — m различных действительных корней многочлена $D_m(\lambda)$, заданного формулой* (3).

Существуют такие собственные числа $\lambda^{(1)}, \ldots, \lambda^{(m)}$ оператора A, что

$$|\lambda^{(k)} - r_k| \leqslant \frac{\|D_m\|}{\|D_m(\lambda)/(\lambda - r_k)\|} \leqslant \frac{\|D_m\|}{\|D_{m-1}\|}, \quad k = 1, \ldots, m.$$

3°. Полезна возможность выбрать исходный элемент x близким к собственной функции оператора A или к линейной комбинации собственных функций. Тогда отрезки, получавшиеся в 1° и 2°, будут давать более узкие границы для соответствующих собственных чисел.

Мы всегда можем выбрать исходный элемент близким к линейной комбинации собственных функций, соответствующих наибольшим собственным числам оператора A, беря итерированный элемент $A^t x$ вместо x.

Пусть за исходный элемент вместо x взят элемент $y = A^t x$, причем целое число $t \geqslant 0$. Тогде норма $\|F\|$, скалярное произведение (F, G), числа p_k, многочлены $D_m(\lambda)$ заменятся, соответственно, нормой $\|F\|_t$, скалярным произведением $(F, G)_t$, числами q_k, многочлепами $D_{m,t}(\lambda)$. Легко видеть, что $q_k = p_{k+2t}$.

Если A — ограниченный оператор, то для любого $n \geqslant 0$ $A^n x \in H$ и числа $q_m = p_{m+2t}$ многочлены $D_{m,t}(\lambda)$ нами определены при любых $t, m \geqslant 0$.

Теорема 3. *Пусть для какого-нибудь m*

$$\gamma = \sup_{j>m} |\lambda_j| < \min_{i=1,\ldots,m} |\lambda_i|.$$

Тогда корни $r_{1,t}, \ldots, r_{m,t}$ многочлена $D_{m,t}(\lambda)$ сходятся при $t \to \infty$ к собственным числам $\lambda_1, \ldots, \lambda_m$ оператора A. При этом

$$|r_{i,t} - \lambda_i| \leqslant C \left(\frac{\gamma}{\lambda_i}\right)^{2t} \quad (i = 1, \ldots, m),$$

где C не зависит от t.

Поступило
5 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. М. Крылов, Н. Н. Боголюбов, Изв. АН СССР, ОМЕН, № 5, 471 (1929). [2] Н. И. Ахиезер, М. Г. Крейн, О некоторых вопросах теории моментов, Харьков, 1938. [3] Д. Джексон, Ряды Фурье и ортогональные полиномы, ИЛ, 1948, стр. 174.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

МАТЕМАТИКА

А. Е. МАРТЫНЮК

О НЕКОТОРОМ ОБОБЩЕНИИ ВАРИАЦИОННОГО МЕТОДА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 31 V 1957)

С. Г. Михлин в работе (1) и др. дает обоснование сходимости вариационного метода для уравнения

$$Au = f, \qquad f \in H, \tag{1}$$

в том случае, когда оператор A положительно-определенный и самосопряженный. Исходя из положительной определенности оператора A, С. Г. Михлин, следуя К. Фридрихсу, вводит вспомогательное гильбертово пространство H со скалярным произведением

$$[u, v] = (Au, v), \quad u, v \in D(A),$$

нормой

$$|u|^2 = [u, u] = (Au, u), \quad u \in D(A).$$

Этим пространством С. Г. Михлин широко пользуется при исследовании сходимости как вариационного, так и других методов.

В настоящей заметке мы показываем, что вариационный метод может быть обобщен на более широкий класс линейных операторов.

Пусть в уравнении (1) линейный оператор A задан на плотном в H множестве и представляется в виде произведения

$$A = A_0 A_1, \tag{2}$$

где A_0 — самосопряженный оператор, A_1 — замкнутый оператор. Будем называть оператор A, имеющий представление (2), п о л о ж и т е л ь н ы м в о б о б щ е н н о м с м ы с л е, если для любого отличного от нуля элемента $u \in D(A)$ выполняется неравенство

$$(Au, A_1 u) > 0. \tag{3}$$

Из этого определения следует, что если $(Au, A_1 u) = 0$, то $u \equiv 0$.

Для положительного в обобщенном смысле оператора, в силу (2), имеет место равенство

$$(Au, A_1 u) = (A_1 u, Au), \quad u \in D(A). \tag{4}$$

Легко показать, что если A — положительный в обобщенном смысле оператор, то уравнение (1) может иметь не более одного решения.

Построим функционал

$$\Phi(u) = (Au, A_1 u) - (A_1 u, f) - (f, A_1 u), \quad u \in D(A), \tag{5}$$

соответствующий уравнению (1). Предполагаемое здесь обобщение вариационного метода основано на следующей теореме.

Т е о р е м а 1. *Если A — положительный в обобщенном смысле оператор, то нахождение решения уравнения* (1) *равносильно отысканию элемента $u \in D(A)$, доставляющего минимум функционалу* (5).

Если в частности, $A_1 = E$, то оператор A будет положительным в обычном смысле, и из теоремы 1 вытекает аналогичная теорема для положительного оператора, доказанная С. Г. Михлиным в [1].

Считая оператор A положительным в обобщенном смысле, мы, вообще говоря, не можем утверждать существование решения уравнения (1). Чтобы обеспечить существование решения уравнения (1) и найти это решение путем отыскания минимума функционала (5), наложим на оператор A некоторые дополнительные ограничения.

Будем называть оператор A, имеющий представление (2), положительно-определенным в обобщенном смысле, если для любого элемента $u \in D(A)$ имеют место неравенства

$$(Au, A_1u) \geqslant \gamma^2 \|u\|^2, \quad \gamma > 0, \tag{6}$$

$$\|A_1u\|^2 \leqslant C^2 (Au, A_1u), \quad C > 0. \tag{7}$$

Легко показать, что положительно-определенный в обобщенном смысле оператор ярляется в то же время и обратимым* оператором.

Пусть положительно-определенный в обобщенном смысле оператор A задан на плотном в H множестве $M = D(A)$. Зададим на множестве M скалярное произведение $[u, v]_1$ формулой

$$[u, v]_1 = (Au, A_1v), \quad u, v \in M. \tag{8}$$

Тогда, как легко показать, будут выполняться обычные аксиомы скалярного произведения, и линейное множество M можно рассматривать как гильбертово (вообще говоря, комплексное) пространство. Будем называть замыкание множества M в смысле метрики (8) пространством H_1. Отсюда следует, что M плотно в H_1. Норму элемента u в пространстве H_1 будем обозначать через $|u|_1$, так что

$$|u|_1^2 = [u, u]_1 = (Au, A_1u), \quad u \in M. \tag{9}$$

Тогда неравенства (6) и (7) можно записать в виде

$$\|u\| \leqslant \frac{1}{\gamma} |u|, \quad u \in M, \tag{10}$$

$$\|A_1u\| \leqslant C |u|_1, \quad u \in M. \tag{11}$$

Для пространства H_1 имеют место следующие две теоремы.

Теорема 2. *Все элементы пространства H_1 принадлежат также и пространству H.*

При доказательстве этой теоремы применяются неравенства (10), (11) и учитывается замкнутость оператора A_1.

Пользуясь теоремой 2, неравенства (10) и (11) нетрудно обобщить на все пространство H_1.

Теорема 3. *Для того чтобы последовательность $\{\varphi_n\}$, $\varphi_n \in D(A)$, была полна в H_1, достаточно, чтобы последовательность $\{A\varphi_n\}$ была полна в H.*

Из теоремы 3 легко получается:

Следствие. *Если H сепарабельно, то и H_1 сепарабельно.*

В частности, если $A_1 = E$, то неравенства (6) и (7) совпадают и положительно-определенный в обобщенном смысле оператор A станет положительно-определенным в обычном смысле. В этом случае пространство H_1 совпадает с пространством H_0, и из теорем 2 и 3 вытекают аналогичные теоремы для пространства H_0, доказанные С. Г. Михлиным в [1]**.

Теперь нетрудно дать решение указанной выше минимальной проблемы в том случае, когда в уравнении (1) оператор A положительно-определенный

---

* Так мы называем оператор, имеющий ограниченный обратный оператор.

** Теорема 2 для пространства H впервые доказана К. Фридрихсом.

в обобщенном смысле. По формуле (9) $(Au, A_1u)=[u, u]_1$. Далее, скалярное произведение (u, f), где $u \in D(A)$ и f — фиксированный элемент из H, есть, как легко видеть, ограниченный в H_1 функционал. Тогда существует единственный элемент $u_0 \in H_1$ такой, что

$$(u, f) = [u, u_0], \quad u \in H_1. \tag{12}$$

Таким образом функционал (5) расширяется на все H_1 и принимает вид

$$\Phi(u) = [u, u]_1 - [u, u_0]_1 - [u_0, u]_1.$$

Приводя этот функционал к виду $\Phi(u) = |u - u_0|_1^2 - |u_0|_1^2$, мы заключаем, что минимум $\Phi(u)$ достигается при $u = u_0$, причем $\min \Phi(u) = -|u_0|_1^2$.

Формула (12) определяет некоторый ограниченный оператор $u_0 = Gf$, при помощи которого по заданному элементу $f \in H$ может быть найден элемент u_0, доставляющий минимум функционалу $\Phi(u)$ в H_1. Можно также показать, что в случае сепарабельности пространства H_1 указанный элемент u_0 выражается в виде ряда, сходящегося как в H_1, так и в H:

$$u_0 = \sum_{n=1}^{\infty} (f, A_1\varphi_n)\varphi_n, \tag{13}$$

где $\{\varphi_n\}$ — какая-либо полная ортонормированная в H_1 последовательность.

Будем называть, как обычно, последовательность $\{u_n\}$, $u_n \in D(A)$, минимизирующей для функционала (5), если $\lim\limits_{n\to\infty} \Phi(u_n) = \inf \Phi(u)$. Так же как и в случае положительно-определенного самосопряженного оператора, справедлива теорема 4.

Теорема. 4. *Если оператор A положительно-определенный в обобщенном смысле, то всякая минимизирующая последовательность для функционала* (5) *сходится в пространстве H_1 к элементу, доставляющему минимум этому функционалу.*

Для нахождения приближенного решения уравнения (1), исходя из проблемы минимума функционала (5), можно применять известный метод Ритца. Будем называть этот метод в рассмотренном случае методом Ритца-моментов. На основании формулы (13) легко доказывается теорема 5.

Теорема 5. *Если оператор A положительно-определенный в обобщенном смысле, то метод Ритца-моментов для уравнения* (1) *сходится в пространстве H_1.*

Можно также показать, что приближенные решения уравнения (1), найденные по методу Ритца-моментов, образуют минимизирующую последовательность. Это даст, в силу теоремы 4, другое доказательство сходимости метода Ритца-моментов. В случае положительно-определенного самосопряженного оператора такое доказательство приведено в книге С. Г. Михлина ([2]).

Легко видеть, что обычный метод Ритца и метод наименьших квадратов являются частными случаями метода Ритца-моментов, так что доказанные С. Г. Михлиным в ([1]) теоремы о сходимости методов Ритца и наименьших квадратов вытекают из теоремы 5.

В качестве приложения установим сходимость метода Ритца-моментов для уравнения

$$Au = \sum_{k=0}^{l-1} (-1)^k \frac{d^k}{dx^k}\left[p_{k+1}(x)\frac{d^{k+1}}{dx^{k+1}}\right] = f(x), \tag{14}$$

где $l = \frac{n+1}{2}$, n — нечетное, при краевых условиях

$$\begin{aligned} &u(a) = u'(a) = \ldots = u^{(l-1)}(a) = 0, \\ &u'(b) = u''(b) = \ldots = u^{(l-1)}(b) = 0. \end{aligned} \tag{15}$$

Будем считать, что коэффициенты $p_k(x)$— неотрицательные и нужное число раз непрерывно дифференцируемые функции, причем $p_l(x)$ строго положительный. Обозначим через M множество функций $u(x)\in C^{(n)}(a, b)$ и удовлетворяющих краевым условиям (15). Это множество, очевидно, плотно в $H = L_2(a, b)$. Покажем, что на множестве M оператор A будет положительно-определенным в обобщенном смысле и обратимым.

Положим

$$A_1 u = \frac{du}{dx}, \qquad A_0 u = \sum_{k=0}^{l-1} (-1)^k \frac{d^k}{dx^k}\left[p_{k+1}(x)\frac{d^k u}{dx^k}\right].$$

Оператор A_0, очевидно, самосопряженный, оператор A_1 замкнутый, так как легко видеть, что $A_1^{**} = A_1$. При этом $A = A_0 A_1$. Интегрируя по частям и учитывая условия (15), получим

$$(Au, A_1 u) = \sum_{k=0}^{l-1} \int_a^b p_{k+1}(x)\left(\frac{d^{k+1}u}{dx^{k+1}}\right)^2 dx \geqslant \int_a^b p_l(x)\left(\frac{d^l u}{dx^l}\right)^2 dx \geqslant p_0 \| u^{(l)} \|, \qquad (16)$$

где $p_0 = \min p_l(x)$. Далее, используя условия (15), легко получить неравенства

$$\| u^{(k)} \| \leqslant \frac{b-a}{\sqrt{2}} \| u^{(k+1)} \|, \quad k = 0, 1, \ldots, l-1. \qquad (17)$$

Тогда, на основании вытекающего из (17) неравенства

$$\| u^{(l)} \| \geqslant \left(\frac{\sqrt{2}}{b-a}\right)^l \| u \|,$$

из (16) получим, что

$$(Au, A_1 u) \geqslant \gamma^2 \| u \|^2, \quad \gamma = \sqrt{p_0}\left(\frac{\sqrt{2}}{b-a}\right)^l.$$

Кроме того из (17) и (16) также находим

$$\| A_1 u \|^2 \leqslant C^2 (Au, A_1 u), \quad C = \frac{1}{\sqrt{p_0}}\left(\frac{b-a}{\sqrt{2}}\right)^{l-1}.$$

Таким образом, оператор A — положительно-определенный в обобщенном смысле.

По теореме 5 метод Ритца-моментов для уравнения (1) сходится в пространстве H_1, соответствующем оператору A. Легко видеть, что сходимость метода Ритца-моментов для уравнения (1) в пространстве H_1 означает сходимость в среднем производных порядка $l = \frac{n+1}{2}$ от приближенных решений. Можно также показать, что из указанной сходимости вытекает равномерная сходимость на отрезке $a \leqslant x \leqslant b$ как самих приближенных решений u_n, так и производных от них до порядка $l-1$ включительно.

Омский государственный педагогический институт
им. А. М. Горького

Поступило
28 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. Г. Михлин, Усп. матем. наук, 5, в. 6 (1950). [2] С. Г. Михлин, Прямые методы в математической физике, 1950.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

МАТЕМАТИКА

Л. С. РАКОВЩИК

ОБ ОДНОМ УСЛОВИИ НЕОГРАНИЧЕННОЙ ПРИМЕНИМОСТИ ТЕОРЕМЫ С. А. ЧАПЛЫГИНА О НЕРАВЕНСТВАХ К СИСТЕМАМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 31 V 1957)

Для одного дифференциального уравнения первого порядка имеет место теорема Чаплыгина о неравенствах:

Если функция $u = u(x)$ *такова, что* $u' - f(x, u) > 0$ (<0) *на сегменте* $[x_0, x_1]$ *и* $u(x_0) = y_0$, *то для решения* $y = y(x)$ *уравнения* $y' = f(x, y)$, $y(x_0) = y_0$, *выполняется на* $(x_0, x_1]$ *неравенство* $y(x) < u(x)$ $(y(x) > u(x))$ (1).

На системы дифференциальных уравнений эта теорема непосредственно не обобщается. В этом можно убедиться на следующем примере: $y_1' - y_1 + y_2 - 2x - 1 = 0$, $y_2' - y_2 + y_1 - 2x + 1 = 0$, $y_1(0) = 0$, $y_2(0) = 1$. Решение системы $y_1 = x^2$, $y_2 = 1 + x^2$. За функции сравнения возьмем $u_1 = \frac{x}{5}$ и $u_2 = 1 + 3x$. Имеем $u_1' - u_1 + u_2 - 2x - 1 = \frac{1+4x}{5} > 0$, $u_2' - u_2 + u_1 - 2x + 1 = 3 - \frac{24}{5}x > 0$ для $x < {}^5/_8$. Но правее точки $x = {}^1/_5$ $u_1 - y_1 = ({}^1/_5 - x)\,x < 0$, несмотря на выполнение дифференциальных неравенств.

Таким образом, если мы имеем систему уравнений

$$y_i' = f_i(x, y_1, y_2, \ldots, y_n) \tag{1}$$

с начальными условиями

$$y_i(x_0) = y_{i0}, \tag{2}$$

то для того, чтобы из соотношений $u_i' - f_i(x, u_1, u_2, \ldots, u_n) > 0$ (<0), $u_i(x_0) = y_{i0}$ следовало $u_i(x) > y_i(x)$ $(u_i(x) < y_i(x))$, необходимо наложить дополнительные условия либо на правые части уравнений системы (3), либо на функции сравнения $u_1, u_2, \ldots, u_n$.

В данной статье указывается одно из возможных условий, налагаемых на функции сравнения.

Предварительно отметим несколько вспомогательных предложений. При этом будем предполагать, что функции $f_i(x, y_1, y_2, \ldots, y_n)$ непрерывны в некоторой области D изменения своих аргументов и удовлетворяют в этой области условию Липшица с постоянной K относительно аргументов $y_1, y_2, \ldots, y_n$. Кроме того предположим, что для $x \in [x_0, x_1]$ значения всех вводимых функций сравнения не выходят из области D.

Лемма 1. *Если для функций* $u_i = u_i(x)$, $\vartheta_i = \vartheta_i(x)$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$ *выполнены условия*:

1) $u_i(x_0) = \vartheta_i(x_0) = y_{i0}$;

2) $u_i' - f_i(x, s_1, s_2, \ldots, s_n) \leqslant 0$, $\vartheta_i - f(x, s_1, s_2, \ldots, s_n) \geqslant 0$ *для* $x \in [x_0, x_1]$ *и любых* s_i, *заключенных между* $u_i(x)$ *и* $\vartheta_i(x)$,

то на всем сегменте $[x_0, x_1]$ $u_i \leqslant y_i \leqslant \vartheta_i$, *где* $y_1, y_2, \ldots, y_n$ — *решение системы* (1), *удовлетворяющее начальным условиям* (2).

Лемма 2. *Пусть для функций* $u_i = u_i(x)$, $i = 1, 2, \ldots, n$, *выполняются начальные условия* (2); *пусть* $\eta_1, \eta_2, \ldots, \eta_n$ — *решение системы*

$$\eta_i' - K\sum_{r=1}^{n}\eta_r = |u_i' - f_i(x, u_1, \ldots, u_n)|, \tag{3}$$

удовлетворяющее нулевым начальным условиям. Тогда на $[x_0, x_1]$ *значения функций* $u_i + \eta_i$ ($u_i - \eta_i$) *не меньше (не больше) соответствующих значений функций* $y_1, y_2, \ldots, y_n$, *дающих решение системы* (1) *для тех же начальных условий, т. е. на* $[x_0, x_1]$ $u_i - \eta_i \leqslant y_i \leqslant u_i + \eta_i$.

Для доказательства заметим, что $\eta_i(x) \geqslant 0$ на $[x_0, x_1]$ (в этом можно убедиться, используя результаты работы ([3])). Следовательно, $u_i - \eta_i \leqslant u_i \leqslant u_i + \eta_i$.

Рассмотрим разность $(u_i + \eta_i)' - f_i(x, s_1, s_2, \ldots, s_n)$, где s_r при данном x принимает любые значения, лежащие в сегменте $[u_r(x) - \eta_r(x),\ u_r(x) + \eta_r(x)]$.

Имеем:

$$(u_i + \eta_i)' - f_i(x, s_1, s_2, \ldots, s_n) =$$

$$= u_i' - f_i(x, u_1, u_2, \ldots, u_n) + |u_i' - f_i(x, u_1, u_2, \ldots, u_n)| + \eta_i' - K\sum_{r=1}^{n}\eta_r -$$

$$- |u_i' - f_i(x, u_1, u_2, \ldots, u_n)| + f_i(x, u_1, u_2, \ldots, u_n) - f_i(x, s_1, s_2, \ldots, s_n) +$$

$$+ K\sum_{r=1}^{n}\eta_r \geqslant K\sum_{r=1}^{n}\{\eta_r - |u_r - s_r|\} \geqslant 0,$$

так как $|u_r - s_r| \leqslant \eta_r$. Аналогично докажем, что $(u_i - \eta_i)' - f_i(x, s_1, s_2, \ldots, s_n) \leqslant 0$ для тех же $s_1, s_2, \ldots, s_n$. Остается применить лемму 1.

Лемма 3. *Если* $\eta_i' - K\sum_{r=1}^{n}\eta_r = \varepsilon_1(x)$, $\sigma_i' - K\sum_{r=1}^{n}\sigma_r = \varepsilon_2(x)$, $\sigma_i(x_0) = \eta_i(x_0)$, $i = 1, 2, \ldots, n$, *и* $\varepsilon_1(x) \leqslant \varepsilon_2(x)$ *на* $[x_0, x_1]$, *то в этом же промежутке* $\eta_i(x) \leqslant \sigma_i(x)$.

Требуемый вывод получается применением результата работы ([3]).

Теорема. *Пусть функции* $u_1, u_2, \ldots, u_n$ *удовлетворяют начальным условиям* (2) *и неравенствам* $u_i' - f_i(x, u_1, u_2, \ldots, u_n) \geqslant 0$ ($\leqslant 0$) *для* $x \in [x_0, x_1]$. *Пусть* $\vartheta_i = u_i + \eta_i$ ($\vartheta_i = u_i - \eta_i$), *где* $\eta_1, \eta_2, \ldots, \eta_n$ — *решение системы*

$\eta_i' - K\sum_{r=1}^{n}\eta_r = |u_i' - f_i(x, u_1, \ldots, u_n)|$, *обращающееся в нуль при* $x = x_0$, *и* $y_1, y_2, \ldots, y_n$ — *решение системы* (1), *удовлетворяющее условиям* (2).

Тогда, если $|\vartheta_i' - f_i(x, \vartheta_1, \vartheta_2, \ldots, \vartheta_n)| \leqslant |u_i' - f_i(x, u_1, u_2, \ldots, u_n)|$, *то* $u_i \geqslant y_i$ ($u_i \leqslant y_i$) *на всем сегменте* $[x_0, x_1]$.

В силу леммы 1 значения функций $\vartheta_i = u_i + \eta_i$ ($\vartheta_i = u_i - \eta_i$) не меньше (не больше) значений функций y_i.

Далее, если $\sigma_i' - K\sum_{r=1}^{n}\sigma_r = |\vartheta_i' - f_i(x, \vartheta_1, \vartheta_2, \ldots, \vartheta_n)|$, $\sigma_i(x_0) = 0$, то функции $\vartheta_i - \sigma_i$ ($\vartheta_i + \sigma_i$) не больше (не меньше) функций y_i, т. е. $\vartheta_i - \sigma_i \leqslant y_i$ ($\vartheta_i + \sigma_i \geqslant y_i$). В силу леммы 3 и условий теоремы $\sigma_i \leqslant y_i$, поэтому $u_i \leqslant u_i + \eta_i - \sigma_i = \vartheta_i - \sigma_i \leqslant y_i$ ($u_i \geqslant u_i - \eta_i + \sigma_i = \vartheta_i + \sigma_i \geqslant y_i$).

Новосибирский электротехнический институт

Поступило 25 X 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. А. Чаплыгин, Основания нового способа приближенного интегрирования дифференциального уравнения первого порядка, Собр. соч., 1, 1948. [2] С. А. Чаплыгин, Решение системы двух дифференциальных уравнений, Собр. соч., 2, 1948. [3] А. О. Гельфонд, Изв. АН СССР, ОМЕН, № 6 (1938). [4] Н. В. Азбелев, ДАН, 99, № 4, 493 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ГИДРОМЕХАНИКА

Д. Е. ДОЛИДЗЕ

О НЕСТАЦИОНАРНОМ ТЕЧЕНИИ ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ МЕЖДУ ПАРАЛЛЕЛЬНЫМИ ПОРИСТЫМИ СТЕНКАМИ

(*Представлено академиком А. И. Некрасовым 19 II 1957*)

В работе ([1]) Берман исследовал двумерное стационарное ламинарное течение вязкой несжимаемой жидкости между параллельными пористыми стенками, когда пористость стенок постоянна. Если ось x направлена параллельно стенкам, то функцию тока, найденную Берманом, можно записать в виде

$$\psi^*(x, y) = (1 - \lambda^0 x)\,\psi^0(y), \quad \lambda^0 = 2v^0 / h\bar{u}(0),$$

где h — расстояние между стенками; v^0 — скорость проницаемости; $\bar{u}(0)$ — осредненное значение продольной скорости в сечении $x = 0$. Считая v^0 малой, автор определяет $\psi^0(y)$ приближенно как решение нелинейного дифференциального уравнения третьего порядка. Юэн ([2]) исследовал $\psi^0(y)$ при больших значениях числа Рейнольдса. В настоящей статье мы рассмотрим нестационарное течение при проницаемости, зависящей только от времени, принимая за начальное состояние течение, характеризуемое функцией ψ^*.

Функция тока нестационарного течения при действии потенциальных массовых сил удовлетворяет уравнению

$$\Delta(\nu\Delta\psi - \psi_t) = \psi_y \Delta\psi_x - \psi_x \Delta\psi_y. \tag{1}$$

На стенках канала ($y = 0$, $y = h$) ψ_x должна принимать заданные значения $v^0(t)$ и $-v^0(t)$, а ψ_y должна обращаться в нуль; в начальный момент ψ совпадает с ψ^*.

Представим ψ в виде

$$\psi = (1 - \lambda x)\, f(y, t), \quad \lambda = 2v^0(t) / h\bar{u}(t), \tag{2}$$

где $\bar{u}(t)$ — осредненное значение в начальном сечении ($x = 0$). Будем считать λ постоянной, что будет соблюдено, например, если на конце канала ($x = l$) продольная скорость равна нулю; в этом случае из условия несжимаемости получим

$$h\bar{u}(t) = 2lv^0(t), \quad \lambda = 1/l.$$

В силу (1) и (2) для f будем иметь уравнение

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2}(\nu f_{yy} - f_t) = \lambda(f f_{yyy} - f_y f_{yy}) \tag{3}$$

и предельные условия

$$f(0, t) = -v^0(t)/\lambda, \quad f(h, t) = v^0(t)/\lambda;$$

$$f_y(0, t) = f_y(h, t) = 0, \quad f(y, 0) = \psi^0(y). \tag{4}$$

Функцию f представим как сумму $F(y,t)+\varphi(y,t)$, где F удовлетворяет уравнению (3) с нулевой правой частью и предельным условиям (4), а φ — решение уравнения

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2}(\nu\varphi_{yy}-\varphi_t)=\lambda(ff_{yyy}-f_yf_{yy}), \tag{5}$$

удовлетворяющее соответствующим однородным и предельным условиям.

Функцию F можем интерпретировать как функцию тока одномерного течения в рассматриваемой области со скоростью F_y при неподвижных стенках и с заданным начальным значением, равным $\psi^0(y)$. Согласно предельным условиям (4), F можем представить в виде

$$F(y,t)=F^0(y,t)+\Phi(y,t)-y[\Phi(0,t)+F^0(0,t)]-$$
$$-\Phi(0,t)-F^0(0,t)-v^0(t)/\lambda,$$

где

$$F^0(y,t)=\frac{1}{2\sqrt{\pi\nu t}}\int_0^h\psi^0(\eta)\exp\left[-\frac{(y-\eta)^2}{4\nu t}\right]d\eta;$$

Φ — решение уравнения теплопроводности $\nu\Phi_{yy}-\Phi_t=0$, обращающееся в нуль в начальный момент и удовлетворяющее граничным условиям

$$\Phi(h,t)-\Phi(0,t)-h\Phi_y(0,t)=\frac{2}{\lambda}v^0(t)+F^0(0,t)-F^0(h,t)+$$
$$+hF^0_y(0,t)=F_1(t),$$

$$\Phi(h,t)-\Phi(0,t)-h\Phi_y(h,t)=\frac{2}{\lambda}v^0(t)+F^0(0,t)-F^0(h,t)+$$
$$+hF^0_y(h,t)=F_2(t).$$

Представляя Φ в виде

$$\Phi(y,t)=\sqrt{\frac{\nu}{\pi}}\int_0^t\left\{\Phi_1(\tau)\exp\left[-\frac{y^2}{4\nu(t-\tau)}\right]+\right.$$
$$\left.+\Phi_2(\tau)\exp\left[-\frac{(y-h)^2}{4\nu(t-\tau)}\right]\right\}\frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau}}, \tag{6}$$

в силу граничных условий, неизвестные функции Φ_1 и Φ_2 определим из системы регулярных интегральных уравнений Вольтерра

$$\Phi_1(t)+\int_0^t[\Phi_1(\tau)K(t-\tau)+\Phi_2(\tau)L(t-\tau)]d\tau=F_1(t),$$
$$\Phi_2(t)+\int_0^t[\Phi_1(\tau)L(t-\tau)-\Phi_2(\tau)K(t-\tau)]d\tau=F_2(t), \tag{6a}$$

где

$$K(z)=\frac{1}{h}\sqrt{\frac{\nu}{\pi z}}\left[\exp\left(-\frac{h^2}{4\nu z}\right)-1\right],\quad L(z)=\frac{h}{2\sqrt{\pi\nu z^3}}\exp\left(-\frac{h^2}{4\nu z}\right)+K(z).$$

Для определения φ мы используем функцию Грина

$$G(y,\eta,t)=S(y,\eta,t)+g(y,\eta,t),$$

где

$$S(y,\eta,t)=\frac{1}{2\sqrt{\pi\nu t}}\int_0^y dy\int_0^y\exp\left[-\frac{(y-\eta)^2}{4\nu t}\right]dy; \tag{7}$$

$$g(y,\eta,t)=U(y,\eta,t)-yU_y(0,\eta,t)-U(0,\eta,t); \tag{8}$$

U — решение уравнения теплопроводности, обращающееся в нуль в начальный момент и удовлетворяющее при $t>0$, $0<\eta<h$ граничным условиям:

$$U(h,\eta,t)-U(0,\eta,t)-hU_y(0,\eta,t)=-S(h,\eta,t),$$
$$U(h,\eta,t)-U(0,\eta,t)-hU_y(h,\eta,t)=hS_y(h,\eta,t)-S(h,\eta,t). \tag{8a}$$

Отсюда видно, что задача определения g опять приведется к решению системы двух регулярных интегральных уравнений Вольтерра.

Учитывая, что

$$S_{yy}=-\frac{1}{2\sqrt{\pi\nu t}}\exp\left[-\frac{(y-\eta)^2}{4\nu t}\right], \tag{9}$$

так же как и в работе ([3]), обычными рассуждениями нетрудно показать, что справедливо равенство

$$\varphi(y,t)=\lambda\int_0^t d\tau\int_0^h (ff_{\eta\eta\eta}-f_\eta f_{\eta\eta})\,G(y,\eta,t-\tau)\,d\eta;$$

обозначая

$$H(\eta,\tau)=ff_{\eta\eta\eta}-f_\eta f_{\eta\eta},$$

получим

$$f(y,t)=F(y,t)+\lambda\int_0^t d\tau\int_0^h H(\eta,\tau)\,G(y,\eta,t-\tau)\,d\eta. \tag{10}$$

В силу формулы (9) легко усмотреть, что второе слагаемое в правой части равенства (10) можно дифференцировать по y три раза под знаком интеграла, и, таким образом, будем иметь

$$\frac{\partial^n f}{\partial y^n}=\frac{\partial^n F}{\partial y^n}+\lambda\int_0^t d\tau\int_0^h H(\eta,\tau)\frac{\partial^n G}{\partial y^n}\,d\eta,\quad n=1,2,3. \tag{10a}$$

Равенства (10), (10а) образуют систему нелинейных интегральных уравнений для определения неизвестных функций f, $\partial^n f/\partial y^n$, которые можно найти последовательными приближениями. Для этого искомые функции представим в виде рядов

$$\frac{\partial^n f}{\partial y^n}=\sum_{k=0}^{\infty}\lambda^k\frac{\partial^n f_k}{\partial y^n},\quad n=0,1,2,3\quad\left(\frac{\partial^0 f}{\partial y^0}=f\right). \tag{11}$$

Для определения членов рядов имеем следующие рекуррентные формулы:

$$\frac{\partial^n f_0}{\partial y^n}=\frac{\partial^n F}{\partial y^n},\qquad \frac{\partial^n f_{k+1}}{\partial y^n}=\int_0^t d\tau\int_0^h\sum_{m=0}^{k}\left(f_m\frac{\partial^3 f_{k-m}}{\partial\eta^3}-\frac{\partial f_m}{\partial\eta}\frac{\partial^2 f_{k-m}}{\partial\eta^2}\right)\frac{\partial^n G}{\partial y^n}\,d\eta.$$

Сходимость можем исследовать способом, примененным Одквистом ([4]). Для этого заметим, что нетрудно установить справедливость равенств

$$\int_0^h\sqrt{t-\tau}\left|\frac{\partial^n G}{\partial y^n}\right|d\eta<c,\quad n=0,1,2,3, \tag{12}$$

где c — постоянное.

Пусть M — постоянное такое, что

$$\left|\frac{\partial^n F}{\partial y^n}\right| < M, \quad n = 0, 1, 2, 3; \tag{12a}$$

мажоранту рядов (11) можем записать в виде

$$A = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k A_k, \quad A_{k+1} = Mb\sqrt{t} \sum_{m=0}^{k} A_m A_{k-m},$$

где $b = 4c$, $A_0 = M$.

Непосредственно проверяется, что должно быть

$$A = A_0 + Mb\lambda\sqrt{t}\,A^2 = M(1 + b\lambda\sqrt{t}A^2),$$

откуда видно, что в окрестности $\lambda = 0$ существует значение A для всех λ меньших, чем корень дискриминанта $1 - 4M^2b\lambda\sqrt{t}$. Отсюда приходим к достаточному условию существования разложений (11):

$$4M^2b\lambda\sqrt{t} < 1.$$

При выполнении последнего условия решение системы (9), (10) единственно. Это легко показать обычными рассуждениями, если воспользуемся оценками (12) и (12а).

Из равенства (10) можем получить решение рассматриваемой задачи в явном виде в разных приближениях. Если скорость проницаемости настолько мала по сравнению с $\overline{u}(t)$, что можно пренебречь величиной λ, то получим решение задачи одномерного течения между параллельными стенками. Во втором приближении будем пренебрегать величинами порядка λ^2; решение задачи получим подстановкой в правую часть равенства (10) значения F вместо f.

Давление p можем определить из уравнений Навье — Стокса. Обозначая через p_0 давление в начальном сечении, для разности давлений на некотором участке x получаем формулу

$$p - p_0 = \frac{\rho}{2} B(t)\,x^2, \quad B(t) = \nu f_{yyy} - f_{yt} + \lambda(f_y^2 - f f_{yy}),$$

где ρ — плотность жидкости.

Если вычислить силу трения на единицу площади граничной стенки, то получим

$$R = \mu(1 - \lambda x) f_{yy} = \mu F_{yy} - \mu\lambda x F_{yy} + (1 - \lambda x)\varphi_{yy}.$$

Первое слагаемое в правой части последнего равенства — сила трения, действующая при одномерном течении при отсутствии пористости.

Тбилисский математический институт им. А. М. Размадзе
Академии наук Груз. ССР

Поступило
19 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] A. S. Berman, J. Appl. Phys., **24**, № 9 (1953). [2] S. W. Yuan, J. Appl. Phys., **27**, № 3 (1956). [3] Д. Е. Долидзе, Сообщ. АН ГрузССР. **5**, № 9 (1944). [4] F. K. G. Odqvist, Math. Zs., **32**, 329 (1930).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ГИДРОМЕХАНИКА

С. А. РЕГИРЕР

О ЕДИНСТВЕННОСТИ РЕШЕНИЯ ПРИБЛИЖЕННЫХ ГРАНИЧНЫХ ЗАДАЧ ДИНАМИКИ НЕСЖИМАЕМОЙ ЖИДКОСТИ С ПЕРЕМЕННОЙ ВЯЗКОСТЬЮ

(*Представлено академиком С. Л. Соболевым 31 V 1957*)

1. Уравнения динамики несжигаемой жидкости с переменной вязкостью имеют вид ([1])

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v}\nabla)\,\mathbf{v} = -\frac{1}{\rho}\nabla p + \mathbf{F} + \nu\Delta\mathbf{v} + 2(\vec{\alpha}\nabla)\,\mathbf{v} + \vec{\alpha}\times\vec{\Omega}; \tag{1}$$

$$\operatorname{div}\mathbf{v} = 0; \tag{2}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v}\nabla T = a\Delta T + \frac{\nu}{Ic}E, \tag{3}$$

где $E = [\Omega^2 + 2\operatorname{div}(\mathbf{v}\nabla)\,\mathbf{v}]$, $\vec{\alpha} = \nabla\nu$, $\vec{\Omega} = \operatorname{rot}\mathbf{v}$ (остальные обозначения общепринятые). В решениях задач о течении и теплообмене в потоке при $\nu = \nu(T)$ встречаются два приближенных метода: а) при заданном распределении температуры из уравнений (1), (2) находятся $\mathbf{v}$ и p; б) при заданном распределении скоростей из (3) определяется T. Последовательное поочередное применение обоих методов составит некоторую систему приближений, причем вопрос сходимости процесса и получения таким путем решения системы (1)—(3) требует специального рассмотрения. Отыскание этих последовательных приближений сводится к решению ряда однотипных граничных задач, единственность которых доказывается в настоящей заметке. Для этой цели мы воспользуемся методом Д. Е. Долидзе ([2,3]).

2. Пусть в уравнениях (1), (2) единственным образом определена функция $\nu(x, y, z, t)$, непрерывная и ограниченная вместе с производными первого и второго порядков по координатам в $D + B$, причем B — кусочно-гладкая поверхность, ограничивающая область D.

Для искомой функции $\mathbf{v}(x, y, z, t)$ заданы условия: при $t = 0$ задана $\mathbf{v}_0(x, y, z)$ в D; при $t > 0$ на границе B скорость $\mathbf{v}$ принимает заданные непрерывные значения. Если D — внешняя область, то $\mathbf{v}$ удовлетворяет еще условиям на бесконечности.

Докажем, что уравнения (1), (2) при этих условиях допускают единственное решение для $\mathbf{v}$, регулярное в D и имеющее непрерывные в $D + B$ первые производные компонентов $\mathbf{v}$ по координатам.

Положим обратное — что существуют два решения $\mathbf{v}_1$, p_1 и $\mathbf{v}_2$, p_2. Обозначим

$$\mathbf{u} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2, \quad q = p_1 - p_2, \quad \vec{\omega} = \vec{\Omega}_1 - \vec{\Omega}_2 = \operatorname{rot}\mathbf{u},$$

так что граничные и начальные значения $\mathbf{u}$ суть нули. Подставив оба решения в (1), вычитая одно из получившихся уравнений из другого и

множая результат скалярно на $\mathbf{u}$, получим после преобразований

$$\frac{1}{2}\frac{\partial u^2}{\partial t} + \mathbf{u}[(\mathbf{v}_1\nabla)\mathbf{u}] + \mathbf{u}[(\mathbf{u}\nabla)\mathbf{v}_2] =$$
$$= -\frac{1}{\rho}\mathbf{u}\nabla q + \nu\mathbf{u}\Delta\mathbf{u} + 2\mathbf{u}[(\vec{\alpha}\nabla)\mathbf{u}] + \mathbf{u}(\vec{\alpha}\times\vec{\omega}). \qquad (4)$$

С помощью соотношений ([2])

$$\operatorname{div}(\varphi\mathbf{A}) - \varphi\operatorname{div}\mathbf{A} + \nabla\varphi\cdot\mathbf{A}, \qquad (5)$$
$$\mathbf{A}[(\mathbf{B}\nabla)\mathbf{C}] + \mathbf{C}[(\mathbf{B}\nabla)\mathbf{A}] = \operatorname{div}[(\mathbf{AC})\mathbf{B}] - \mathbf{AC}\operatorname{div}\mathbf{B} \qquad (6)$$

условия $\operatorname{div}\mathbf{u} = 0$, вытекающего из (2), приводим уравнение (4) к виду

$$\frac{\partial u^2}{\partial t} = \operatorname{div}\left[2u^2\vec{\alpha} - u^2\mathbf{v}_1 - \frac{2q\mathbf{u}}{\rho} + \nu\nabla u^2 + 2(\mathbf{u}\vec{\alpha})\right]\mathbf{u}\Big] -$$
$$- 2\vec{\alpha}\nabla u^2 - 2\nu\sum_3(\nabla u_i)^2 - 2\mathbf{u}[(\mathbf{u}\nabla)(\mathbf{v}_2 + \vec{\alpha})]. \qquad (7)$$

Предположим, что D — внутренняя область и B — замкнутая поверхность. Интегрируя (7) по D и используя теорему Гаусса, получим

$$\frac{d}{dt}\int_D u^2 dD = -2\int_D(\vec{\alpha}\nabla u^2)\,dD - 2\int_D \nu\sum_3(\nabla u_i)^2\,dD - 2\int_D \mathbf{u}[(\mathbf{u}\nabla)(\mathbf{v}_2 + \vec{\alpha})]\,dD.$$

Второе слагаемое справа заведомо неположительно, поэтому

$$\frac{d}{dt}\int_D u^2 dD \leqslant -2\int_D(\vec{\alpha}\nabla u^2)\,dD - 2\int_D \mathbf{u}[(\mathbf{u}\nabla)(\mathbf{v}_2 + \vec{\alpha})]\,dD.$$

Применяя теорему Грина, теорему о среднем и оценку

$$\left|\int_D \mathbf{u}[(\mathbf{u}\nabla)(\mathbf{v}_2 + \vec{\alpha})]\,dD\right| < M\sqrt{3}\int_D u^2 dD, \qquad (8)$$

где $M = \max\{|\nabla(v_{2i} + \alpha_i)|\}$, придем к неравенству

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_D u^2\,dD \leqslant N\int_D u^2\,dD, \qquad (9)$$

причем $N = 2[M\sqrt{3} + (\Delta\nu)_{\text{ср}}]$. Нетрудно убедиться в том, что всегда, за исключением случая колебания $\int_D u^2\,dD$ с бесконечной частотой, левая часть в (9) неотрицательна при $t \geqslant 0$. Наиболее быстрый рост $\int_D u^2\,dD$ во времени достигается при

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_D u^2\,dD = N\int_D u^2\,dD, \qquad (10)$$

т. е. когда $\int_D u^2\,dD = \text{const}\cdot e^{Nt}$.

Учитывая начальное условие, получим $\mathbf{u} \equiv 0$. Из уравнения (1) тогда легко обнаружим, что $q = \text{const}$, т. е. что давление определяется с точностью до аддитивной постоянной.

3. Рассмотрим вторую приближенную задачу, состоящую в нахождении $T(x, y, z, t)$ из уравнения (3) при заданных начальных и краевых условиях для T того же вида, что и условия для скорости $\mathbf{v}$ в п. 2. Относительно $\mathbf{v}$, входящей в (3), полагаем, что она удовлетворяет уравнению (2) и условиям п. 2. Докажем теперь, что при этих ограничениях и дополнительном требовании ограниченности производной $d\nu/dT$ для любых T уравнение (3) имеет единственное регулярное в D решение.

Предположим обратное — пусть существуют два таких решения T_1 и T_2, причем $\vartheta = T_1 - T_2$. Подставляя T_1 и T_2 в (3), вычитая одно уравнение

из другого и умножая на ϑ, будем иметь

$$\frac{\partial \vartheta^2}{\partial t} + \mathbf{v}\nabla\vartheta^2 = 2a\vartheta\Delta\vartheta + 2\frac{\vartheta\mu}{Ic}E, \tag{11}$$

где $\mu = \nu(T_1) - \nu(T_2)$.

Воспользовавшись соотношением (5) и теоремами Гаусса и Грина и учитывая, что $\vartheta = 0$ на B, проинтегрируем (11) по D:

$$\frac{d}{dt}\int_D \vartheta^2\, dD = -a\int_D (\nabla\vartheta)^2\, dD + \frac{2}{Ic}\int_D \vartheta\mu E\, dD.$$

Отсюда вытекает неравенство

$$\frac{d}{dt}\int_D \vartheta^2\, dD \leqslant \frac{2}{Ic}\left|\int_D \vartheta\mu E\, dD\right|. \tag{12}$$

Теперь имеем

$$\int_D \vartheta\mu E\, dD = \int_D \vartheta^2\frac{\mu}{\vartheta}E\, dD$$

или, по теоремам о среднем,

$$\int_D \vartheta\mu E\, dD = \left(\frac{d\nu}{dT}E\right)_{\text{ср}}\int_D \vartheta^2\, dD. \tag{13}$$

Тогда (12) принимает вид

$$\frac{d}{dt}\int_D \vartheta^2\, dD \leqslant R\int_D \vartheta^2\, dD, \tag{14}$$

где $R = \frac{2}{Ic}\max\left|\frac{d\nu}{dT}E\right|$. Рассуждения, аналогичные проведенным в п. 2, приводят к выводу о том, что $\vartheta \equiv 0$.

4. Распространение доказательств теорем, приведенных в п п. 2, 3, на случаи, когда D — внешняя область и B — разомкнутая поверхность, осуществляется так же, как это сделано в работах ([2,3]). При этом на бесконечности должны удовлетворяться условия затухания:
для теоремы п. 2

$$\lim_{r\to\infty} r^{1+\alpha} v_i = 0, \quad \lim_{r\to\infty} r^{1+\alpha}\frac{\partial v_i}{\partial x_j} = 0, \quad \lim_{r\to\infty} r^{\alpha} q = 0;$$

для теоремы п. 3

$$\lim_{r\to\infty} r^{1+\alpha} T = 0, \quad \lim_{r\to\infty} r^{1+\alpha}\frac{\partial T}{\partial x_i} = 0,$$

где $\alpha \geqslant 1/2$.

Следует отметить, что величины N и R в формулах (10) и (14) не обязательно постоянные. В общем случае они могут быть неограниченными функциями t, и тогда из (10), например, мы получим

$$\int_D u^2\, dD = \text{const}\cdot\exp\int_0^t N(t)\, dt.$$

Очевидно, что для доказательства теоремы необходима интегрируемость N и R по t.

Воркутская научно-исследовательская мерзлотная станция
Института мерзлотоведения им. В. А. Обручева
Академии наук СССР

Поступило
22 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] L. M. Milne-Thompson, Theoretical Hydrodynamics, 3-d ed., London, 1955; W. F. Cope, The Equations of Hydrodynamics in a Very General Form, ARC Rep. and Mem. № 1903 (1942). [2] Д. Е. Долидзе, ДАН, **96**, № 3, 437 (1954). [3] Д. Е. Долидзе, Тр. Тбилисск. матем. инст., **21**, 261 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Л. И. РУБИНШТЕЙН

К ВОПРОСУ ОБ ЕДИНСТВЕННОСТИ РЕШЕНИЯ ОДНОМЕРНОЙ ЗАДАЧИ СТЕФАНА В СЛУЧАЕ ОДНОФАЗНОГО НАЧАЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ ТЕПЛОПРОВОДЯЩЕЙ СРЕДЫ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 31 V 1957)

Рассматривается задача:

$$\frac{\partial^2 U_1}{\partial x^2} = \frac{\partial U_1}{\partial t}; \quad 0 < x < y(t); \quad a^2 \frac{\partial^2 U_2}{\partial x^2} = \frac{\partial U_2}{\partial t}; \quad y(t) < x < 1; \quad (1_1)$$

$$U_1(0, t) = f_1(t) \leqslant 0; \quad U_2(x, 0) = \varphi(x) \geqslant 0; \quad U_2(1, t) = f_2(t) \geqslant 0; \quad (1_2)$$

$$U_1(y(t), t) = U_2(y(t), t) = 0; \quad (1_3)$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{\partial}{\partial x} U_1(y(t), t) - \frac{\partial}{\partial x} U_2(y(t), t); \quad y(0) = 0. \quad (1_4)$$

Предполагается, что $f_i(t)$, $\varphi(x)$ таковы, что при $0 \leqslant t \leqslant T$ $\frac{\partial}{\partial x} U_i \geqslant 0$ $(i = 1, 2)$ всюду в области их существования и, сверх того, что $|f_i(t)|$ — неубывающие функции от t $(0 \leqslant t \leqslant T)$.

В этих предположениях в ([1]) было доказано, что не существует двух систем $U_{ij}(x, t)$; $y_j(t)$ $(i, j = 1, 2)$ решений задачи (1_1)—(1_4), для которых $t = 0$ не было бы точкой накопления нулей разности $y_1(t) - y_2(t)$ *.

Ниже мы, сохраняя предположения, сделанные в ([1]), доказываем единственность решения задачи (1_1)—(1_4).

§ 1. Пусть $\varepsilon > 0$ произвольно мало. Положим

$$z_1(t) = y(t) - \varepsilon t / T; \quad z_2(t) = y(t) + \varepsilon t / T \quad (0 \leqslant t \leqslant T), \quad (2)$$

где $U_1(x, t)$, $U_2(x, t)$, $y(t)$ — некоторое решение задачи и $T > 0$ определено выше. Положим, далее:

$$\tau = t; \quad \xi = x - y(t) + z_1(t); \quad W_i(\xi, \tau) = U_i(x, t) \quad (i = 1, 2). \quad (3)$$

Найдем

$$\frac{\partial^2 W_1}{\partial \xi^2} = \frac{\partial W_1}{\partial \tau} - \frac{\varepsilon}{T} \frac{\partial}{\partial \xi} W_1(\xi, \tau); \quad -\frac{\varepsilon\tau}{T} < \xi < z_1(\tau);$$

$$a^2 \frac{\partial^2 W_2}{\partial \xi^2} = \frac{\partial W_2}{\partial \tau} - \frac{\varepsilon}{T} \frac{\partial}{\partial \xi} W_2(\xi, \tau); \quad z_1(\tau) < \xi < 1 - \frac{\varepsilon\tau}{T}; \quad (4)$$

$$W_1|_{\xi = -\varepsilon\tau/T} = f_1(\tau); \quad W_2|_{\tau = 0} = \varphi(\xi);$$

$$W_2|_{\xi = 1 - \varepsilon\tau/T} = f_2(\tau); \quad W_i|_{\xi = z_1(\tau)} = 0 \quad (i = 1, 2). \quad (4^*)$$

* Существование решения задачи (1_1)—(1_4) доказано в несколько более общих предположениях ([2]). Ограничения, которые надлежит наложить на f_i и φ для того, чтобы было выполнено условие неотрицательности $\partial U_i / \partial x$, легко определяются из системы функциональных уравнений, построенных в ([3]).

Задачей (1_1)—(1_4) занимался также А. Дацев ([4]), допустивший при доказательстве существования решения ряд существенных неточностей, а утверждение единственности высказавший без всякого обоснования.

В силу предположения $\partial U_i / \partial x \equiv \partial W_i / \partial \xi \geqslant 0$ при $0 \leqslant t \leqslant T$. Следовательно, $W_i(\xi, \tau)$ суперпараболичны. Отсюда и из предположенной монотонности $f_i(t)$ следует, в силу известного принципа максимума для субпараболических функций ([5]), что

$$W_1(0, \tau) \geqslant f_1(\tau). \tag{5}$$

Пусть теперь $V_{ij}(\xi, \tau)$ $(i = 1, 2)$ — решение задачи, получаемой из (1_1)—(1_3) заменой x на ξ; t на τ и $y(t)$ на $z_j(\tau)$ $(i, j = 1, 2)$. В силу принципа максимума, параболичности $V_{21}(\xi, \tau)$ и монотонности $f_2(\tau)$ очевидно, что

$$V_{21} \mid_{\xi = 1 - \varepsilon\tau / T} \leqslant f_2(\tau). \tag{5*}$$

Сопоставляя $W_1(\xi, \tau)$ с $V_{11}(\xi, \tau)$ в области $0 < \xi < z_1(\tau)$ и $W_2(\xi, \tau)$ с $V_{21}(\xi, \tau)$ в области $z_1(\tau) < \xi < 1 - \varepsilon\tau/T$, найдем, в силу принципа максимума, краевых условий (1_2) и (1_3); (5) и (5*), суперпараболичности W_i и параболичности V_{ij}, что

$$0 \geqslant W_1(\xi, \tau) \geqslant V_{11}(\xi, \tau); \quad 0 \leqslant V_{21}(\xi, \tau) \leqslant W_2(\xi, \tau). \tag{6}$$

Отсюда и из равенства нулю W_i и V_{21} при $\xi = z_1(\tau)$ следует, что при $\xi = z_1(\tau)$

$$\frac{\partial W_1}{\partial \xi} \leqslant \frac{\partial V_{11}}{\partial \xi}; \quad \frac{\partial W_2}{\partial \xi} \geqslant \frac{\partial V_{21}}{\partial \xi}. \tag{7}$$

Заменяя теперь в выражении V_{i1} ξ на x и τ на t и учитывая равенства $\partial W_i / \partial \xi = \partial U_i / \partial x$, найдем, в силу (1_4), что

$$\frac{dz_1}{dt} = \frac{dy}{dt} - \frac{\varepsilon}{T} < \left[\frac{\partial U_1}{\partial x} - \frac{\partial U_2}{\partial x}\right]_{x = y(t)} \leqslant \left[\frac{\partial V_{11}}{\partial x} - \frac{\partial V_{21}}{\partial x}\right]_{x = z_1(t)}. \tag{8}$$

Точно так же докажем, что

$$\frac{dz_2}{dt} = \frac{dy}{dt} + \frac{\varepsilon}{T} > \left[\frac{\partial V_{12}}{\partial x} - \frac{\partial V_{22}}{\partial x}\right]_{x = z_2(t)}. \tag{8*}$$

Пусть теперь $U_1^*(x, t)$, $U_2^*(x, t)$, $y^*(t)$ — второе решение задачи (1_1)—(1_4). В ([6]) нами доказано, что, если $f_1'(t)$ и $\varphi'(x)$ представимы в виде

$$f_1'(t) = -c_0 t^{m_0} + c_1 t^{m_1}(1 + f^*(t)); \quad \varphi'(x) = b_0 x^{n_0} + b_1 x^{n_1}(1 + \varphi^*(x)),$$

где $\lim\limits_{t \to 0} f^* = \lim\limits_{x \to 0} \varphi^* = 0$; $c_0 > 0$; $b_0 > 0$; $m_0 > -1$; $n_0 > -1$; $m_1 > m_0$; $n_1 > n_0$, то для любого решения задачи

$$y'(t) = \gamma_0 t^{\nu_0} + \gamma_1 t^{\nu_1}(1 + y^*(t)),$$

где γ_0 и ν_0 определяются однозначно; $\lim\limits_{t \to 0} y^* = 0$, $\nu_1 > \nu_0$. Это утверждение может быть обобщено. Именно, если

$$f_1'(t) = \Psi_1(t)\, t^{m_0}; \quad \varphi'(x) = \Psi_2(x)\, x^{n_0}, \tag{9}$$

где $m_0 > -1$, $n_0 > -1$ и для любого $\eta > 0$

$$\lim_{t \to 0} \Psi_i(t)\, t^{\eta} = 0; \quad \lim_{t \to 0} |\Psi_i(t)|\, t^{-\eta} = \infty,$$

то

$$y'(t) = \gamma(t)\, t^{\nu_0}, \tag{10}$$

где ν_0 определяется однозначно, и

$$\lim_{t\to 0}\gamma(t)\,t^{\eta}=0;\quad \lim_{t\to 0}\gamma(t)\,t^{-\eta}=\infty.$$

При этом $\nu_0\geqslant 0$, если $f_1(0)=0$, что и предполагается ниже.

Таким образом, не ограничивая общности дополнительными предположениями, можно утверждать, что $y(t)$ и $y^*(t)$ соприкасаются при $t=0$. Отсюда и из (8) и (8*) следует, что существует $t_0>0$, зависящее, вообще говоря, от ε, такое, что

$$z_1(t)\leqslant y^*(t)\leqslant z_2(t)\quad \text{при } 0\leqslant t\leqslant t_0. \tag{11}$$

Допустим теперь, что множество $\mathcal{E}$ тех t из интервала $(0,\ T)$, для которых $y^*(t)<z_1(t)$, не пусто. Пусть $T_1=\inf\mathcal{E}$. Очевидно, по непрерывности, что $y^*(T_1)=z_1(T_1)$ и что, каково бы ни было $\delta>0$, на интервале $(T_1,\ T_1+\delta)$ найдется t такое, что $z_1(t)>y^*(t)$. С другой стороны, U_1^* определена при $0\leqslant t\leqslant T_1$ в области $0\leqslant x\leqslant z_1(t)$ и $V_{21}(x,t)$ — в области $y^*(t)\leqslant x\leqslant 1$. Сопоставляя краевые условия, определяющие U_i^* и V_{i1}, найдем, в силу принципа максимума, что

$$0\geqslant V_{11}(x,t)\geqslant U_1^*(x,t)\geqslant 0\quad \text{при } 0\leqslant x\leqslant z_1(t),\quad 0\leqslant t\leqslant T_1;$$

$$0\leqslant U_2^*(x,t)\leqslant V_{21}(x,t)\qquad \text{при } y^*(t)\leqslant x\leqslant 1,\quad 0\leqslant t\leqslant T_1.$$

Отсюда и из равенств

$$V_{11}(z_1(T_1),T_1)=U_1^*(z_1(T_1),T_1)=0;$$

$$V_{21}(y^*(T_1),T_1)=U_2^*(y^*(T_1),T_1)=0;\quad y^*(T_1)=z_1(T_1)$$

следует, что

$$\left.\frac{\partial V_{11}}{\partial x}\right|_{x=z_1(T_1)}\leqslant\left.\frac{\partial U_1^*}{\partial x}\right|_{x=y^*(T_1)}\quad \text{при } t=T_1;$$

$$\left.\frac{\partial V_{21}}{\partial x}\right|_{x=z_1(T_1)}\geqslant\left.\frac{\partial U_2^*}{\partial x}\right|_{x=y^*(T_1)}\quad \text{при } t=T_1.$$

Но это, в силу (8) и (1_4), означает, что

$$\left.\frac{dz_1}{dt}\right|_{t=T_1}<\left.\frac{dy^*}{dt}\right|_{t=T_1}.$$

Отсюда и из $y^*(T_1)=z_1(T_1)$ следует существование $\delta>0$ такого, что при всех $t\subset(T_1,\ T_1+\delta)$ $z_1(t)<y^*(t)$. Но это противоречит определению T_1. Следовательно, при всех $t\subset(0,\ T)$

$$z_1(t)\leqslant y^*(t). \tag{12}$$

Точно так же докажем, что при всех $t\subset(0,\ T)$

$$z_2(t)\geqslant y^*(t). \tag{12*}$$

Но это означает, что при $0\leqslant t\leqslant T$ $|y(t)-y^*(t)|<\varepsilon t/T\leqslant\varepsilon$, откуда, в силу произвольности $\varepsilon>0$, следует $y(t)\equiv y^*(t)$, что и требовалось доказать.

§ 2. Пусть теперь вместо первого из условий (1_2) рассматривается условие

$$(\partial/\partial x-h)\,U_1(0,t)=-hf_1(t)\geqslant 0;\quad f_1(0)=0. \tag{1_2^*}$$

Существование решения получаемой задачи устанавливается с помощью лемм, сформулированных в [7], аналогично тому как это сделано в случае задачи (1_1)—(1_4) в [2] *.

Единственность решения устанавливается аналогично предыдущему. Действительно, пусть $U_i(x,\ t)$, $y(t)$ $(i=1,\ 2)$ — решение задачи (1_2), (1_2^*). Определим снова $z_i(t)$ равенствами (2) и V_{ij} условиями

$$\frac{\partial^2 V_{1j}}{\partial x^2}=\frac{\partial V_{1j}}{\partial t};\quad 0<x<z_j(t);\quad a^2\frac{\partial^2 V_{2j}}{\partial x^2}=\frac{\partial V_{2j}}{\partial t};\quad z_j(t)<x<1;$$

$$V_{ij}(0,\ t)=U_1(0,\ t);\quad V_{2j}(x,\ 0)=\varphi(x);\quad V_{2j}(1,\ t)=f_2(t); \tag{13}$$

$$V_{ij}(z_j(t),\ t)=0\quad (i,\ j=1,\ 2).$$

Можно показать, что если $f_1(t)$ и $\varphi(x)$ удовлетворяют условиям сноски, то $U_1(0,\ t)$ монотонна вблизи $t=0$. Пользуясь этим и рассуждая так же, как в § 1, покажем, что существует $T>0$ такое, что при $0\leqslant t\leqslant T$

$$\frac{dz_1}{dt}<\frac{\partial}{\partial x}V_{11}-\frac{\partial}{\partial x}V_{21}\Big|_{x=z_1(t)};\qquad \frac{dz_2}{dt}>\frac{\partial}{\partial x}V_{12}-\frac{\partial}{\partial x}V_{22}\Big|_{x=z_2(t)}. \tag{14}$$

При этом имеют место неравенства

$$V_{11}(x,\ t)\leqslant U_1(x,\ t);\quad V_{12}\geqslant U_1(x,\ t)$$

всюду в области их совместного определения.

Пользуясь тем, что, по определению, $V_{ij}(0,\ t)=U_1(0,\ t)$, найдем

$$\frac{\partial}{\partial x}V_{11}\Big|_{x=0}\leqslant\frac{\partial}{\partial x}U_1\Big|_{x=0};\qquad \frac{\partial}{\partial x}V_{12}\Big|_{x=0}\geqslant\frac{\partial}{\partial x}U_1\Big|_{x=0}.$$

Но это означает, что

$$(\partial/\partial x-h)V_{11}|_{x=0}\leqslant -hf_1(t);\quad (\partial/\partial x-h)V_{12}|_{x=0}\geqslant -hf_1(t). \tag{15}$$

Сопоставляя (2), (13), (14) и (15) с условиями леммы (2) из [7] и учитывая, что всякое решение $y^*(t)$, отличное от $y(t)$, соприкасается с $y(t)$ при $t=0$, найдем, что при $0\leqslant t\leqslant T$

$$z_1(t)\leqslant y^*(t)\leqslant z_2(t). \tag{16}$$

Но это означает снова, что $y(t)\equiv y^*(t)$, что и требовалось доказать.

Заметим в заключение, что ограничения, при которых нами доказаны теоремы единственности решений задач $(1_1)-(1_4)$ и $(1_i)-(1_2^*)$, являются весьма жесткими и, по-видимому, связаны лишь с принятым методом доказательства, но не с существом дела. Это видно хотя бы из того, что для случая двухфазного начального состояния, когда единственность решения задачи устанавливается одновременно со сходимостью итерационного процесса Пикара [8,3], потребность в подобных ограничениях не возникает. Однако доказательством теорем единственности, свободным от этих ограничений, мы пока не располагаем.

Уфимский нефтяной институт
г. Черниковск БашССР

Поступило
17 IX 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. И. Рубинштейн, ДАН, **79**, № 1 (1951). [2] Л. И. Рубинштейн, ДАН, **62**, № 2 (1948). [3] Л. И. Рубинштейн, ДАН, **58**, № 2 (1947). [4] А. Дацев, ДАН, **87**, № 3 (1952). [5] J. Petrowsky, Compositio Math., **1**, 383 (1935). [6] Л. И. Рубинштейн, ДАН, **62**, № 6 (1948). [7] Л. И. Рубинштейн, ДАН, **72**, № 1 (1951). [8] Л. И. Рубинштейн, Изв. АН СССР, сер. геогр. и геофиз., **11**, в. 1 (1947).

* Существование решения гарантируется при условии $\varphi(0)=0$; $\varphi'(x)=b_0x^{n_0}(1+\varphi^*(x))$; $n_0\geqslant 0$; $\lim\limits_{x\to 0}\varphi^*=0$; $f'(t)=-c_0t^{m_0}(1+f_1^*(t))$; $m_0\geqslant 0$; $\lim\limits_{t\to 0}f_1^*=0$; $m_0\leqslant\frac{n_0}{2}$; $hc_0>(2a)^{n_0}\Gamma\left(\frac{n_0+1}{2}\right)\frac{1}{\sqrt{\pi}}$ при $m_0=\frac{n_0}{2}$. Если эти условия не выполнены, то в течение некоторого времени среда остается однофазной.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ФИЗИКА

В. В. ЗЕЛИНСКИЙ, В. П. КОЛОБКОВ и Н. И. КОНДАРАКИ

О СВЯЗИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ ТУШИТЕЛЕЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ С ПОЛОЖЕНИЕМ СПЕКТРА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 6 VI 1957)

В работе (1) отмечается наличие связи у ряда соединений между положением спектра флуоресценции и подверженностью их флуоресценции тушению йодистым калием и анилином. Обнаружение такой связи имеет принципиальный интерес как для вопроса о механизме тушения флуоресценции растворов посторонними веществами, так и для спектроскопии сложных органических молекул. В работе (1) в качестве величины, характеризующей подверженность флуоресценции тушению посторонними примесями, было принято отношение выходов флуоресценции непотушенного раствора и раствора, содержащего постороннюю примесь при определенной концентрации. При этом не было учтено ни влияние на тушение длительности возбужденного состояния, ни влияние вязкости растворителя.

В настоящей работе предпринято количественное изучение связи между влиянием на длительность возбужденного состояния посторонних примесей и положением спектра флуоресценции. Как величина, характеризующая эффективность действия тушителя, было принято выражение*

$$k = \frac{(\tau_1 - \tau_2)\,\eta}{\tau_1 \tau_2 c}; \qquad (1)$$

где τ_1 — длительность возбужденного состояния в отсутствие тушителя; τ_2 — длительность при добавлении тушителя при данной концентрации тушителя; c — концентрация тушителя в мол/л; η — вязкость растворителя в пуазах.

Длительности флуоресценции определялись на фазовом флуорометре ГОИ(2) **. Непосредственно измерялись лишь τ_1. Для определения τ_2 кювета с потушенным раствором устанавливалась на месте обычно используемого при определении длительностей флоуресценции рассеивателя возбуждающего света. Таким образом, непосредственно измеряемой величиной оказывалась разность фаз модулированного света флуоресценции потушенного и непотушенного растворов. Путем вычитания этой величины из разности фаз модулированного света флуоресценции непотушенного раствора и возбуждающего света находилось запаздывание фазы, соответствующее длительности флуоресценции потушенного раствора. Такой способ определения τ_2 и $\Delta\tau = \tau_1 - \tau_2$ приводит к значительному повышению точности определения эффективности действия тушителя.

Точность определения эффективности может быть охарактеризована на примере 4-ацетиламино-N-метилфталимида в метиловом спирте при воздей-

* Вероятность безызлучательной дезактивации возбужденного состояния тушителем q_2 пропорциональна концентрации тушителя и, в первом приближении, обратно пропорциональна вязкости растворителя η, т. е. $q_2 = kc/\eta$. В этом выражении коэффициент k определяет эффективность действия тушителя; q_2 может быть выражено через длительности возбужденных состояний $\tau_1 = 1/p + q$, $\tau_2 = 1/p + q_1 + q_2$, где p — вероятность излучательного перехода из возбужденного состояния в основное, q_1 — вероятность безы лучательной дезактивации возбужденного состояния в отсутствие тушителя.

** Авторы выражают глубокую признательность А. М. Бонч-Бруевичу за предоставление флуорометра и Г. А. Тищенко, В. И. Широкову и В. А. Молчанову — за любезное содействие в работе на флуорометре.

ствии йодистым калием. Как видно из табл. 1, в широком диапазоне изменения концентрации тушителя величина эффективности от измерения к измерению повторяется с достаточной точностью. В случае слабых интенсивностей флуоресценции или малых длительностей, а также в тех случаях, когда излучение слишком далеко сдвинуто по спектру в красную или ультрафиолетовую области, в пределах которых чувствительность использованного фотоумножителя слаба, точность определения эффективности значительно ниже.

Таблица 1

Эффективности действия йодистого калия на флуоресценцию 4-ацетиламино-N-метилфталимида в метиловом спирте при различных концентрациях тушителя ($\tau_1 = 19{,}8 \cdot 10^{-9}$ сек.)

c мол/л	$\tau_2 \cdot 10^9$ сек.	$\Delta\tau \cdot 10^9$ сек.	$k \cdot 10^{-9}$	$\Delta k \cdot 10^{-9}$ от средн.	Δk, % от средн.
0,55	4,45	15,35	5,09	0,04	1
0,215	8,55	11,25	4,95	0,10	2
0.140	11,25	8,55	4,41	0,64	12,5
0,105	11,9	7,9	5,00	0,05	1
0,037	15,6	4,2	5,82	0,77	15
Средн.			5,05		

В качестве посторонних тушащих веществ были использованы йодистый триэтиламин и йодистый калий, анилин и диэтиланилин. Исследовано действие этих примесей на длительность флуоресценции ряда 3-, 4- и 3,6-производных фталимида в различных растворителях: в воде, ацетоне, мети-

Таблица 2

Эффективности действия анилина и йодистого триэтиламина на флуоресценцию производных фталимида. Нумерация растворителей при тушении анилином: *1* — этилацетат, *2* — пиридин, *3* — хлорбензол, *4* — бензол, *5* — *н*-октан. Нумерация растворителей при тушении йодистым триэтиламином: *1* — бутиловый спирт, *2* — этилацетат, *3* — пиридин, *4* — ацетон, *5* — анизол

Вещество	Анилин					Йодистый триэтиламин				
	растворитель	$\tau_1 \cdot 10^9$, сек.	$\Delta\tau \cdot 10^9$, сек.	c, мол/л	$k \cdot 10^9$	растворитель	$\tau_1 \cdot 10^9$, сек.	$\Delta\tau \cdot 10^9$, сек.	c мол/л	$k \cdot 10^{-9}$
3-Амино-N-метилфталимид	1	14,1	9,3	1,835	3,29	1	13,25	0,55	2,29	0,97
	2	12,65	5,40	1,60	3,35	2	12,3	3,75	1,835	2,0
	3	11,35	6,80	1,70	5,95	3	12,65	3,55	2,265	2,92
	4	13,05	8,60	1,925	4,8	4	13,6	6,05	2,125	2,03
	5	—	—	—	—	5	13,15	3,15	1,14	6,39
4-Амино-N-метилфталимид	1	18,0	10,9	1,835	2,0	1	11,1	0,4	2,28	1,0
	2	17,35	6,95	1,60	2,19	2	18,0	6,35	1,89	1,65
	3	18,30	13,15	1,70	6,3	3	17,35	6,5	2,08	3,58
	4	19,7	15,15	1,92	5,3	4	17,5	9,15	2,125	2,17
	5	12,75	9,35	1,42	7,85	5	18,1	8,1	1,315	8,50
3,6-Диацетиламино-N-метилфталимид	1	12,0	8,05	1,835	3,97	1	10,3	3,05	2,28	1,22
	2	10,9	3,75	0,74	5,56	2	11,25	2,85	1,78	2,27
	3	10,6	6,4	1,70	6,5	3	10,9	3,3	2,285	3,79
	4	—	—	—	—	4	10,9	5,3	2,125	3,01
	5	10,8	7,25	1,42	6,8	5	12,85	3,10	1,315	4,95
3-Монометиламино-N-метилфталимид	1	11,9	6,8	1,835	2,62	1	—	—	—	—
	2	9,75	3,15	1,60	3,65	2	11,9	1,95	0,97	2,1
	3	13,05	7,95	1,70	5,4	3	8,75	2,55	2,08	2,48
	4	14,1	9,5	1,925	4,75	4	—	—	—	—
	5	2,7	0,95	1,42	7,3	5	14,0	3,65	1,42	5,3

ловом, этиловом и бутиловом спиртах, этилацетате, пиридине, анизоле, бензоле, хлорбензоле и N-октане. Отдельные результаты исследования приведены в табл. 2. На рис. 1 и 2 представлены зависимости эффективности действия тушителя от положения спектра флуоресценции соответствующих растворов у различных производных фталимида. Во всех случаях обнаруживается возрастание величины эффективности при увеличении частоты мак-

симума спектра флуоресценции. Большинство точек, характеризующих связь между эффективностью и положением спектра флуоресценции для каждого вещества в разных растворителях, укладываются на одну кривую, близкую к прямой. Таким образом, зависимость эффективности от положения спектра не только существует, но она является и определяющей: влияние других свойств растворителя на величину эффективности отступает на задний план.

Из полученных закономерностей выпадают значения эффективностей действия йодистого калия на флуоресценцию водных растворов (рис. 2 *А*). Это,

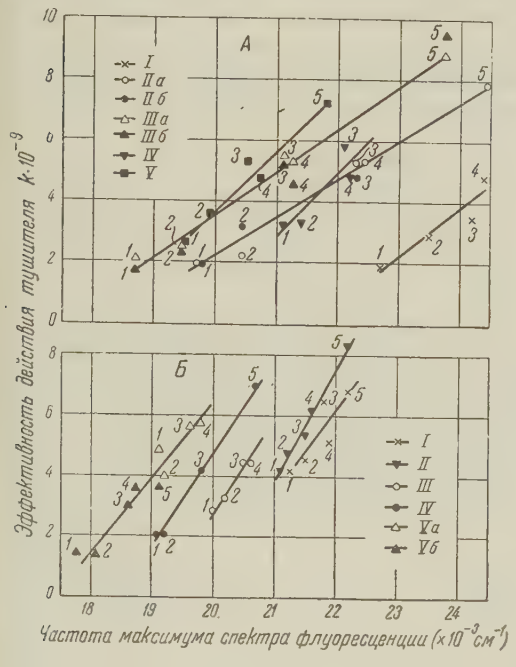


Рис. 1

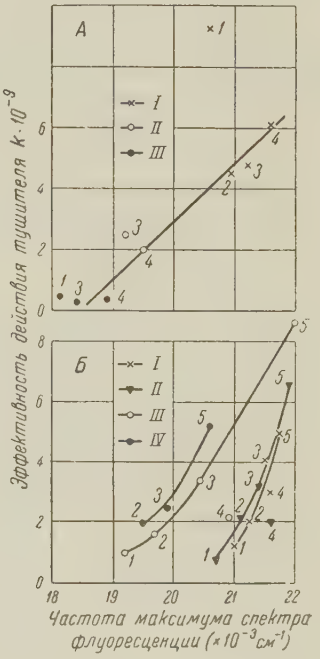


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости эффективности действия анилина от положения спектра флуоресценции

А. *I* — 4-ацетиламино-N′-метилфталимид; *IIа*, *б* — 4-амино-N-метилфталимид (*б* — тушение диэтиланилином); *IIIа* — 4-монометиламино-N-метилфталимид; *IIIб* — 4-диметиламино-N-метилфталимид; *IV* — 3-амино-N-метилфталимид; *V* — 3-монометиламино-N-метилфталимид

Б. *I* — 3,6-диацетиламино-N-метилфталимид; *II* — 3-метилацетиламино-6-ацетиламино-N-метилфталимид; *III* — 3-метилацетиламино-6-амино-N-метилфталимид; *IV* — 3-ацетиламино-6-амино-N-метилфталимид; *Va* — 3-диметиламино-6-метилацетиламино-N-метилфталимид; *Vб*—3-диметиламино-6-ацетиламино-N-метилфталимид. Обозначения *1—5* см. табл. 2

Рис. 2. Зависимости эффективности действия йодистого калия и йодистого триэтиламина от положения спектра флуоресценции

А. Тушитель — йодистый калий. *I* — 3,6-диацетиламино-N-метилфталимид; II — 3-ацетиламино-6-амино-N-метилфталимид. *III* — 3,6-диамино- N-метилфталимид. Нумерация растворителей: *1* — вода; *2* — метиловый спирт; *3* — этиловый спирт; *4* —ацетон

Б. Тушитель — йодистый триэтиламин. *I* — 3,6-диацетиламино-N-метилфталимид; *II* — 3-амино-N-метилфталимид; *III* — 4-амино-N-метилфталимид; *IV* — 3-монометиламино-N-метилфталимид. Обозначения *1—5* см. табл. 2

вероятно, объясняется значительно большей диссоциацией йодистого калия в воде, чем в прочих растворителях. В ряде случаев значения эффективностей действия тушителей на флуоресценцию ацетоновых растворов занижены по сравнению со значениями, которые следовало ожидать по ходу зависимостей.

Одинаковый характер зависимости действия на флуоресценцию от положения спектра флуоресценции и в случае йодистого калия и йодистого три-

этиламина*, и в случае анилина позволяет считать, что тушащее действие на флуоресценцию анилина, так же как и в случае йодистых солей ([3]), состоит в увеличении вероятности перехода в метастабильное состояние, несмотря на то, что при добавлении анилина не удалось наблюдать увеличения абсолютного выхода фосфоресценции.

Углы наклона прямых, выражающих связь эффективности действия тушителя на возбужденное состояние с положением спектра флуоресценции, оказываются почти одинаковыми у всех 4-производных, у всех 3-производных и у всех 3,6-производных. У 4-производных углы наклонов наименьшие, а у 3,6-производных — наибольшие. Эта закономерность выступает наиболее отчетливо при тушении анилином, но в менее четком виде обнаруживается и при действии йодистого триэтиламина. Величина эффективности и при действии анилином, и при действии йодистым калием и йодистым триэтиламином имеет одинаковый порядок.

У 3- и 4-производных прямые располагаются выше по мере увеличения электронодонорности заместителя, т. е. эффективность при одной и той же частоте у амино-производных фталимида, больше, чем у ацетиламино-производных, и, далее, у метил- и диметиламино-производных больше, чем у амино-производных. У 3,6-замещенных эта закономерность выражена менее последовательно, но и в этом случае у 3,6-диацетиламино-N-метилфталимида при данной частоте эффективность меньше, чем у 3-метилацетиламино-6-ацетиламино-N-метилфталимида, а у последнего — меньше, чем у 3-ацетиламино-6-амино-N-метилфталимида. Таким образом, ясно обнаруживаются две противоположные тенденции: увеличение электронодонорности заместителя ведет к увеличению эффективности действия тушителя, к возрастанию вероятности перехода в метастабильное состояние; в то же время увеличение электронодонорности заместителя приводит к сдвигу спектра флуоресценции в сторону меньших частот. Это, в свою очередь, вызывает уменьшение эффективности действия тушителя.

Если не учитывать сдвига спектра флуоресценции, может создаться впечатление, что по мере перехода к веществам с более электронодонорными заместителями вероятность перехода в метастабильное состояние уменьшается. Например, в ряду 3,6-диацетиламино, 3-ацетиламино—6-амино, 3,6-диамино—N-метилфталимид в этиловом спирте эффективность действия йодистого калия последовательно падает от первого вещества к последнему (рис. 2 *А*). В действительности эта последовательность выражает зависимость эффективности действия тушителя от спектрального состава излучения. В других случаях влияние спектрального положения флуоресценции на эффективность действия тушителя может быть перекрыто влиянием структуры. Тогда последовательность изменения эффективности при переходе от соединения к соединению в одном и том же растворителе может иметь другой характер (например, 4-производные фталимида при тушении анилином, рис. 1 *А*). Таким образом, в настоящей работе показано, что подверженность флуоресценции фталимидов действию различных посторонних примесей определяется электронодонорностью заместителя и положением спектра флуоресценции. Трудно сказать, насколько эти два фактора будут определять подверженность тушению флуоресценции соединений из других химических групп. Можно только отметить, что в тех случаях, когда влияние растворителя на положение спектра флуоресценции будет отсутствовать, различить влияние электронодонорности заместителя и влияние положения спектра будет представлять сложную задачу.

Поступило 28 V 1957 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. В. Зелинский, В. П. Колобков, Л. Г. Пикулик, Оптика и спектроскопия, **1**, 161 (1956). [2] А. М. Бонч-Бруевич, Усп. физ. наук, **58** 85 (1956). [3] В. В. Зелинский, В. П. Колобков. Оптика и спектроскопия, **1**, 560 (1956).

* Ввиду плохой растворимости йодистого калия в большинстве органических растворителей мы использовали в качестве тушителя йодистый триэтиламин.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ФИЗИКА

Р. ЗИГЕНЛАУБ

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКА С ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ПРИМЕСИ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 3 VII 1957)

Известно ([1]), что метод кинетического уравнения применим только в том случае, когда время релаксации системы удовлетворяет неравенству

$$\tau \gg h/\varkappa T. \tag{1}$$

Условие (1) сильно суживает область применимости указанного метода; например, в случае рассеяния носителей тока на заряженной примеси (формула Конуэлл — Вайскопфа ([2])) это ограничение исключает область низких температур и высоких концентраций примеси (при концентрациях порядка 10^{18}см$^{-3}$ условие (1) не выполняется даже при комнатных температурах!). В связи с этим целесообразно воспользоваться новым способом вычисления электропроводности ([3-5]), не связанным с применением кинетического уравнения.

Как легко показать, электропроводность изотропной системы в постоянном поле равна

$$\sigma = \int_0^\infty \varphi(\tau)\,d\tau, \qquad \varphi(\tau) = \beta \operatorname{Re} \operatorname{Sp} [\rho j j(\tau)], \tag{2}$$

где $\varphi(\tau)$ — функция релаксации системы,

$$\rho = \exp(-\beta H) / \operatorname{Sp}(\exp(-\beta H)), \quad j(\tau) = \exp(i\tau H/\hbar)\, j \exp(-i\tau H/\hbar). \tag{3}$$

Здесь H — гамильтониан системы в отсутствие поля; j — оператор тока; $\beta = 1/\varkappa T$. Объем системы принимается за единицу.

Однако в работах ([3, 4]) при конкретном вычислении накладываются ограничения, эквивалентные (1). В настоящей статье методом ([3-5]) исследуется рассеяние носителей тока на заряженной примеси. Важно, что при этом удается обойтись без ограничений типа (1).

§ 1. Общие формулы. Пусть имеются лишь носители тока одного типа, которые для определенности назовем электронами. Гамильтониан такой системы имеет вид

$$H = H_0 + H', \quad H_0 = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}}, \quad H' = \sum_{\mathbf{k},\,\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}'}. \tag{4}$$

H' характеризует взаимодействие электронов с заряженными примесными центрами; $\mathbf{k}$ — квазиимпульс электрона в зоне проводимости; $a_{\mathbf{k}}^+$ и $a_{\mathbf{k}}$ — операторы Ферми.

Оператор тока есть (поле направлено по оси Ox)

$$j = -\frac{e}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}} \frac{d\varepsilon}{dk_x}\, a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}}. \tag{5}$$

Предположим, что H' мало по сравнению с H_0 и применим теорию возмущений (подчеркнем, что тем самым пренебрегаем связанными состояниями электронов; по-видимому, это возможно при почти полной ионизации примеси).

Разлагая в (3) экспоненты по степеням H' и подставляя их в (2), получаем

$$\varphi(\tau) = \beta \langle j^2 \rangle \exp[B - \mu(\tau)], \tag{6}$$

где

$$B = \langle j^2 \rangle^{-1} \int_0^\beta d\lambda\, (\beta - \lambda) \{\langle j^2 H'_\lambda H' \rangle - \langle j^2 \rangle \langle H'_\lambda H' \rangle\},$$

$$\mu(\tau) = \hbar^{-2} \langle j^2 \rangle^{-1} \left\{ \mathrm{Im}\, \hbar \int_0^\tau d\theta \int_0^\beta d\lambda \langle H'_\lambda j\, [j,\, H'(\theta)] \rangle + \right. \tag{7}$$

$$\left. + \int_0^\tau d\theta\, (\tau - \theta) \langle j\, [[j,\, H'(\theta)],\, H'] \rangle \right\}.$$

Здесь

$$\langle A \rangle = \mathrm{Sp}\,(e^{-\beta H_0} A)/\mathrm{Sp}\,(e^{-\beta H_0}),\quad H'_\lambda = e^{\lambda H_0} H' e^{-\lambda H_0},\quad H'(\theta) = e^{\frac{i}{\hbar} H_0 \theta} H' e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 \theta}.$$

Члены первого порядка по H' выпадают вследствие того, что $V_{\mathbf{kk}} = 0$ (см. (13)). Все усреднения легко произвести, если (4) и (5) подставить в (7) и перейти к представлению H_0. В результате получаем:

$$\mu(\tau) = \frac{e^2}{\hbar^4 \langle j^2 \rangle} \sum_{\mathbf{k},\,\mathbf{k}'} \left(\frac{d\varepsilon}{dk_x} - \frac{d\varepsilon}{dk'_x} \right)^2 |V_{\mathbf{kk}'}|^2 f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}'}) \frac{2 \sin^2 (\omega_{\mathbf{kk}'} \tau/2)}{\omega^2_{\mathbf{kk}'}}. \tag{8}$$

Здесь $f_{\mathbf{k}} = \langle a^+_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} \rangle$ — фермиевская функция распределения, $\omega_{\mathbf{kk}'} = (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'})/\hbar$.

В дальнейшем мы ограничимся исследованием невырожденных полупроводников, для которых $f_{\mathbf{k}} = \exp[\beta(\zeta - \varepsilon_{\mathbf{k}})] \ll 1$ (ζ — уровень Ферми).

§ 2. Приближение δ-функции. Рассмотрим случай, когда в интеграле (2) играют заметную роль лишь большие значения τ*. При этом

$$2 \sin^2(\omega\tau/2)/\omega^2 \approx \pi\tau\delta(\omega) \tag{9}$$

и, следовательно, в $\mu(\tau)$ остаются лишь члены, соответствующие переходам между состояниями с одинаковой энергией. (Напомним, что (1) получается как раз из требования сохранения энергии при переходах.)

С учетом (9) находим

$$\sigma = \beta \langle j^2 \rangle \exp(B)/\nu, \tag{10}$$

где

$$\nu = \frac{\pi e^2}{\hbar^4 \langle j^2 \rangle} \sum_{\mathbf{k},\,\mathbf{k}'} |V_{\mathbf{kk}'}|^2 \left(\frac{d\varepsilon}{dk_x} - \frac{d\varepsilon}{dk'_x} \right)^2 f_{\mathbf{k}} \delta\left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}}{\hbar} \right). \tag{11}$$

В предположениях (2) отсюда получается выражение, отличающееся от формулы Конуэлл — Вайскопфа [2] численным коэффициентом порядка 3. Это различие связано, по-видимому, с большей последовательностью метода Кубо — Томита — Накано по сравнению с методом кинетического уравнения.

Преимущество используемого метода особенно проявляется при уточнении вида взаимодействия электронов с примесными центрами. Потенциал поля примесного центра при учете плазменного экранирования имеет вид [6]

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{\varepsilon r} \frac{2}{\pi} \int_{k_0 r}^\infty \frac{\sin u}{u} du \tag{12}$$

* Как будет доказано ниже, это предположение эквивалентно условию (1).

и, следовательно, матричные элементы

$$|V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|^2=\begin{cases}\dfrac{16\pi^2Z^2e^4}{\varepsilon^2(\mathbf{k}-\mathbf{k}')^4}\left\{N+2\sum\limits_{l<i=1}^{N}\cos(\mathbf{k}'-\mathbf{k},\ \mathbf{R}_l-\mathbf{R}_i)\right\}, & \text{если } (\mathbf{k}-\mathbf{k}')^2>k_0^2;\\ 0, & \text{если } (\mathbf{k}-\mathbf{k}')^2<k_0^2.\end{cases} \tag{13}$$

Здесь N — концентрация примесных центров; $\mathbf{R}_i$ и eZ — соответственно их координаты и заряд; ε — диэлектрическая проницаемость полупроводника. На k_0 наложено условие ([7])

$$n^{4/3}\ll k_0^4\ll\lambda^{-4}=(2m\varkappa T/\hbar^2)^2$$

(n, λ и m — соответственно, концентрация, средняя де-бройлевская длина волны и эффективная масса электронов в зоне проводимости).

Если в (13) пренебречь интерференцией различных примесных центров, то

$$\sigma_0=\frac{3}{2\sqrt{2\pi}}\frac{\varepsilon^2 n}{Z^2e^2\sqrt{m}\,N}\frac{(\varkappa T)^{3/2}}{[-\mathrm{Ei}(-\alpha)]}, \tag{14}$$

где

$$\mathrm{Ei}(-x)=-\int\limits_x^{\infty}\exp\left[\frac{-t}{t}\right]dt,\quad \alpha=\frac{\hbar^2k_0^2}{8m\varkappa T}. \tag{14a}$$

В (14) отсутствует множитель $\exp(B)$, который дает лишь поправки высшего порядка. В этом же приближении используемое нами условие малости H' приобретает вид

$$n^{1/3}\ll\varepsilon\varkappa T/Ze^2. \tag{15}$$

Выражение (14) следует сравнить с аналогичной формулой, полученной в ([6]) методом кинетического уравнения. В то время как метод кинетического уравнения (если вероятность рассеяния вычисляется в борновском приближении) требует для получения конечной проводимости параллельного учета второго механизма рассеяния тока, используемый в настоящей работе метод к подобным трудностям не приводит.

Учтя в (13) интерференционные члены, можно исследовать влияние конфигурации примесных центров на электропроводность полупроводника. Мы получаем:

$$\sigma=\sigma_0\left\{1+\frac{12}{N[-\mathrm{Ei}(-\alpha)]}\sum_{l<i=1}^{N}\int\limits_{k_0R_{li}}^{\infty}e^{-\alpha_{li}y^2}\left[(\cos^2\theta_{li}-1)\left(\frac{\cos y}{y}-\frac{\sin y}{y^2}\right)+\right.\right.$$
$$\left.\left.+\cos^2\theta_{li}\sin y\right]\frac{dy}{y^2}\right\}^{-1}. \tag{16}$$

Здесь $R_{li}=|\mathbf{R}_l-\mathbf{R}_i|$, θ_{li} — угол между $(\mathbf{R}_l-\mathbf{R}_i)$ и направлением электрического поля; $\alpha_{li}=\hbar^2\beta/8mR_{li}^2$.

К сожалению, опытные данные не дают пока достаточных сведений о распределении примеси в полупроводнике. В простейшем случае хаотического распределения (если минимальное расстояние между двумя центрами равно постоянной решетки d) получаем

$$\sigma=\sigma_0(1-N/N_a)^{-1}, \tag{17}$$

где N_a — число атомов основного вещества в единице объема. Из (17) вытекает, что при указанном выше распределении примесных центров в практически интересных случаях интерференция волн, рассеянных разными центрами, играет незначительную роль. Поэтому в дальнейшем мы ее учитывать не будем *.

---

* Учет интерференции может оказаться существенным при другом характере распределения примеси.

§ 3. Область низких температур и высокой концентрации примеси. Вычислим σ без ограничительного предположения (9). С точностью до членов третьего порядка по H'

$$\int_0^\infty e^{-\mu(\tau)}\,d\tau = \frac{2}{\nu} - \int_0^\infty e^{-\nu\tau}\mu(\tau)\,d\tau, \tag{18}$$

где ν и $\mu(\tau)$ определены соответственно через (11) и (8). Используя (2), (6), (8), (13), (14) и (18), находим:

$$\sigma = \sigma_0 e^B\left\{2 - \frac{b}{[-\mathrm{Ei}(-\alpha)]\sqrt{\alpha}}\int_0^\infty \frac{\Phi\sqrt{gx(1+x)}}{\sqrt{gx(1+x)}}\cos bx\,dx\right\}, \tag{19}$$

где

$$b = \frac{2\sqrt{2\pi}}{3}\frac{Z^2e^4\hbar}{\varepsilon^2\sqrt{m}}\frac{N}{(\varkappa T)^{5/2}}[-\mathrm{Ei}(-\alpha)], \quad g = \frac{b^2}{4\alpha}, \quad \Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-x^2}dx, \tag{20}$$

$$B = \frac{b}{2\sqrt{\alpha}[-\mathrm{Ei}(-\alpha)]}\left\{e^{-\alpha}\Phi(\sqrt{\alpha}) + \frac{1}{\sqrt{\pi}}(2e^{-\alpha} - 1) - 2\sqrt{2\alpha}(1 - \Phi(\sqrt{2\alpha})) - \right.$$

$$\left. - \sqrt{\alpha}\int_{\sqrt{\alpha}}^\infty e^{-y^2}\Phi(y)\frac{dy}{y}\right\}.$$

Если $\alpha \ll 1$*, то

$$B \approx (4Z^2e^4/3\varepsilon^2)(N/k_0\varkappa^2T^2). \tag{21}$$

При

$$g \ll 1, \quad b \ll 1, \tag{22}$$

т. е. для низких концентраций примеси и высоких температур, (19) сводится к (14). Следовательно, (22) есть условие применимости метода кинетического уравнения. Отметим, что второе неравенство (22) совпадает с (1).

В противоположном асимптотическом случае больших N и малых T

$$g \gg 1, \tag{23}$$

и для σ получаем выражение, существенно отличающееся от формулы Конуэлл — Вайскопфа:

$$\sigma = \sigma_0 e^B\left\{2 - \frac{\pi}{[-\mathrm{Ei}(-\alpha)]}\left[\sin\frac{b}{2}J_0\left(\frac{b}{2}\right) - \cos\frac{b}{2}N_0\left(\frac{b}{2}\right) - \frac{8\sqrt{\alpha}}{\pi^{3/2}b}\right]\right\}, \tag{24}$$

где J_0 и N_0 — соответственно, функции Бесселя и Неймана нулевого порядка. При разумном выборе параметров ($\varepsilon = 20$, $m = 10^{-28}$ г) при $N = 10^{18}$ см$^{-3}$ условие (23) выполняется для $T < 100°$ K; при $N = 10^{16}$ см$^{-3}$ для $T < 70°$ K.

Автор выражает глубокую благодарность В. Л. Бонч-Бруевичу за предложение темы и ряд полезных советов при ее выполнении и акад. Н. Н. Боголюбову за ценные указания при обсуждении результатов работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
26 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. Э. Гуревич, Основы физической кинетики, 1940. [2] E. Conwell, V. F. Weisskopf, Phys. Rev., **77**, 388 (1950). [3] H. Nakano, Progr. Theor. Phys., **15**, 77 (1956). [4] H. Nakano, Progr. Theor. Phys., **17**, 145 (1957). [5] R. Kubo, K. Tomita, J. Phys. Soc. Japan, **9**, 888 (1954). [6] В. Л. Бонч-Бруевич, ЖЭТФ, **32**, № 4, (1957). [7] В. Л. Бонч-Бруевич, Физика металлов и металловедение, **4**, 546 (1957).

* При разумном выборе параметров задачи в области определенной (15) это условие всегда выполняется.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ФИЗИКА

И. З. ФИШЕР

О ПОДВИЖНОСТИ ЭЛЕКТРОНОВ И ДЫРОК В ЖИДКОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 12 VI 1957)

Рассмотрим задачу об одном «лишнем электроне» или одной дырке в атомном полупроводнике с точки зрения теории сильной связи. Пусть $\mathbf{R}_k$ $(k = 1, 2, \ldots, N)$ — мгновенные значения координат ядер атомов системы, занумерованные в каком-либо порядке. Пусть Ψ_k — построенная из одноатомных волновых функций (и антисимметризованная по координатам всех электронов) волновая функция нестационарного состояния всей системы, при котором k-й атом представляет собой (+)- или (—)-ион, а остальные $N - 1$ атомов нормальны. Тогда произвольное состояние системы с одним лишним электроном или одной дыркой будет

$$\Psi = \sum_{k=1}^{N} a_k(t)\,\Psi_k, \tag{1}$$

так что $a_k(t) \equiv a(\mathbf{R}_k, t)$ может рассматриваться как волновая функция лишнего электрона или дырки, а величина

$$dW(\mathbf{R}_k; t) = |a_k(t)|^2\,dV \tag{2}$$

как вероятность обнаружения лишнего электрона или дырки в момент t в окрестности точки $\mathbf{r} = \mathbf{R}_k$.

Пусть при $t = 0$ было $a_1 = 1$, $a_k = 0$ при $k \geqslant 2$, и выберем $\mathbf{R}_1 = 0$. Если среда не идеально упорядочена и дефекты ее структуры (теплового, химического или механического происхождения) в среднем повсюду равномерно и изотропно распределены, то для достаточно больших t, не слишком малых dV и при $N \to \infty$ асимптотически должно быть

$$dW(\mathbf{R}; t) \sim (4\pi D t)^{-3/2} e^{-\mathbf{R}^2/4Dt}\,dV. \tag{3}$$

Например, если существует длина свободного пробега l, то распределение (3) установится на расстояниях $|\mathbf{R}| \gg l$. При этом для коэффициента диффузии имеем $D \sim {}^1/_3 lv$, где v — средняя скорость электрона или дырки.

В дальнейшем нас интересует диффузия электронов или дырок в жидком полупроводнике. В этом случае не существует длины свободного пробега, так как само это понятие предполагает, что волновые функции электрона или дырки в хорошем приближении являются плоскими волнами и при этом $l \gg \lambda$, где λ — длина волны. Для многих полупроводников это неравенство не выполняется уже при комнатных температурах, а вблизи температуры плавления для всех полупроводников оказывается $l \leqslant \lambda$ или даже $l \ll \lambda$. Следовательно, здесь нет ни плоских волн, ни «свободного пробега». Тем более «свободный пробег» теряет смысл после плавления полупроводника.

Для определения коэффициента диффузии D в нашей задаче мы будем исходить из замечания, что распределение типа (3) можно получить и в некоторой вспомогательной (и чисто формальной) задаче о блуждании классиче-

ской частицы по заданной совокупности точек $\mathbf{R}_k$ с заданной априорной вероятностью перехода $\mathbf{R}_k \to \mathbf{R}_i$. При этом возможны различные детализации вероятностного процесса, описывающего блуждание, различающиеся различной степенью последействия (влияния уже реализованных шагов блуждания на вероятность последующих шагов). Среди этого множества вероятностных процессов найдется один такой процесс, который точно приводит к значению D, совпадающему со значением коэффициента диффузии в квантовомеханической задаче о поведении электрона или дырки в реальном жидком полупроводнике. Будем его называть эквивалентным вероятностным процессом.

Представляется естественным допустить, что для реальных жидкостей, за исключением, может быть, непосредственной окрестности линии плавления — кристаллизации, эквивалентный вероятностный процесс с достаточной точностью является марковским. Действительно, вопрос сводится, очевидно, к тому, насколько хорошо квазиимпульс электрона или дырки является интегралом движения. Чем меньше его неопределенность Δp, тем сильней последействие в вероятностях последовательных переходов $\Psi_i \to \Psi_k$, и, например, при $\Delta p = 0$ мы имели бы строгую детерминированность процесса. Наоборот, чем больше Δp, тем вероятней электрону или дырке отклониться от первоначального направления движения. Но степень сохранения (или несохранения) квазиимпульса в качестве интеграла движения зависит от инвариантности гамильтониана электронной подсистемы относительно группы трансляций. В нашем случае, в отличие от кристаллов, такая инвариантность совершенно отсутствует для жидкости в целом и практически отсутствует также и «в малом». Действительно, известные из рентгенографических исследований простых жидкостей сведения о их ближнем порядке свидетельствуют об отсутствии в жидкости повторяемости мгновенной структуры при прямолинейных трансляциях хотя бы в пределах нескольких предполагаемых «элементарных ячеек».

Но лишь такая повторяемость могла бы привести к существованию квазиимпульса электрона или дырки и его сохранению «в малом». Поэтому в реальной жидкости вероятности последовательных квантовых переходов $\Psi_i \to \Psi_k$ практически независимы между собой, что и приводит к марковскому или почти марковскому характеру введенного выше эквивалентного вероятностного процесса.

В таком случае для коэффициента диффузии электрона или дырки получаем [1]

$$D = {}^1/_6 \langle \nu \rangle \langle R^2 \rangle, \qquad (4)$$

где $\langle \nu \rangle$ — среднее число переходов в единицу времени и $\langle R^2 \rangle$ — средний квадрат длины смещения электрона (дырки) в одном переходе. Для коэффициента подвижности, по соотношению Эйнштейна, получаем

$$u = \frac{e}{kT} D = \frac{e}{6kT} \langle \nu \rangle \langle R^2 \rangle. \qquad (5)$$

Входящие в (4) и (5) величины могут быть рассчитаны следующим образом. Будем сперва считать положения атомов закрепленными. Тогда отнесенная к единице времени вероятность w_{ik} перехода $\Psi_i \to \Psi_k$ пропорциональна абсолютной величине «интеграла переноса» L_{ik} из теории полярной модели электронного проводника Шубина — Вонсовского [2]. Если было бы всего два атома, то L_{ik} совпадало бы с «обменным интегралом» теории $(+)$-иона двухатомной молекулы, что определяет коэффициент пропорциональности между L_{ik} и w_{ik} [3]:

$$w_{ik} = \frac{2}{\pi\hbar} |L_{ik}|. \qquad (6)$$

Отсюда для полного числа переходов в единицу времени из Ψ_i во все возможные Ψ_k с последующим усреднением по всем Ψ_i получаем

$$\langle \nu \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left(\sum_{\substack{k=1 \\ (k \neq i)}}^{N} w_{ik} \right) = \frac{2}{\pi \hbar N} \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{N} |L_{ik}|. \tag{7}$$

Аналогично для $\langle R^2 \rangle$ находим

$$\langle R^2 \rangle = \langle |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_k|^2 \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{k=1 \\ (k \neq i)}}^{N} |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_k|^2 |L_{ik}|}{\sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{N} |L_{ik}|}, \tag{8}$$

и, таким образом, для подвижности электрона или дырки при закрепленных атомах по (5), (7) и (8) получаем

$$u_1 = \frac{e}{3\pi \hbar k T} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{k=1 \\ (k \neq i)}}^{N} |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_k|^2 |L_{ik}|. \tag{9}$$

Для получения действительных значений u и D необходимо учесть тепловое движение атомов жидкости и вероятность их взаимных расположений. И то и другое достигается, очевидно, усреднением результата (9) по гиббсовскому распределению для конфигураций атомов $dW(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots, \mathbf{R}_N)$. Если бы $L_{ik} = L(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_k|)$ было строго бинарной величиной, то это усреднение легко было бы фактически произвести с помощью радиальной функции распределения атомов $g(r)$, которую можно считать известной из рентгенографических исследований, так как

$$dW(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = g(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|) \frac{d^3\mathbf{R}_1 \cdot d^3\mathbf{R}_2}{V^2}, \tag{10}$$

где V — объем системы. Тогда из (9) и (10) следовало бы

$$u = \frac{4e}{3v\hbar kT} \int_0^\infty |L(r)| g(r) r^4 dr, \tag{11}$$

где $v = V/N$ — средний объем, приходящийся на один атом в жидкости.

Однако в действительности L_{ik} имеет более сложную структуру вида

$$L_{ik} = L^{(0)}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_k) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i,k)}}^{N} L^{(1)}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_k; \mathbf{R}_j). \tag{12}$$

Например, для дырки в модели одновалентных атомов, находящихся в s-состоянии, получается [2]

$$\begin{aligned} L_{ik} &= \int \varphi_i(\mathbf{r}) G(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k) \varphi_k(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \\ &= \sum_{j \neq i,k} \int \varphi_i(\mathbf{r}) \left\{ G(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) + e^2 \int \frac{\varphi_j^2(\mathbf{r}')\, d^3\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right\} \varphi_k(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \\ &+ \sum_{j \neq i,k} e^2 \iint \frac{\varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}') \varphi_k(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}\, d^3\mathbf{r}', \end{aligned} \tag{13}$$

где $\varphi_i(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ — электронная волновая функция в i-м атоме; $G(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ — потенциал i-го атомного остатка (см. также [4]). Поэтому (11) останется справедливым лишь в том случае, если под L_{ik} подразумевать результат усреднения (12) по всем возможным значениям $\mathbf{R}_j$ (при закрепленных $\mathbf{R}_i$ и $\mathbf{R}_k$):

$$L_{ik} = L^{(0)}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_k) + (N-2)\,\overline{L^{(1)}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_k; \mathbf{R}_j)}^{(\mathbf{R}_j)}. \qquad (14)$$

Произвести такое усреднение точно затруднительно из-за незнания тернарной функции атомного распределения. Однако это можно сделать приближенно (но достаточно надежно), если привлечь «суперпозиционное приближение» из теории жидкостей ([5]), что дает

$$\overline{L_{ik}^{(1)}} = \frac{1}{V}\int L^{(1)}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_k; \mathbf{R}_j)\, g(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i|)\, g(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k|)\, d^3\mathbf{R}_j. \qquad (15)$$

Тогда из (11), (12), (14) и (15) получим окончательно

$$u = \frac{4e}{3\hbar v k T}\int_0^\infty g(r)\,|L^{(0)}(r) + \frac{1}{v}\overline{L^{(1)}(r)}\,|\,r^4\,dr. \qquad (16)$$

Здесь следует иметь в виду, что $g(r)$ параметрически само зависит от T и v, так что температурная и плотностная зависимость подвижности электрона или дырки в атомном жидком полупроводнике более сложная, чем это определяется множителем перед интегралом в (16).

Предварительная численная оценка результатов теории с помощью водородных $\varphi(r)$-функций в модели вполне неупорядоченной жидкости с $g(r) \equiv 1$ приводит при типичных для реальных жидкостей значениях v к значению коэффициента диффузии $D \sim 1$ см^2/сек, что представляется нам вполне удовлетворительным и обнадеживающим.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступило
10 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. Чандрасекар, Стохастические проблемы в физике и астрономии, ИЛ, 1947. [2] С. Шубин, С. Вонсовский, Sow. Phys., 7, 292 (1935). [3] Д. И. Блохинцев, Основы квантовой механики, 1949. [4] С. В. Вонсовский, Усп. физ. наук, 48, 289 (1952). [5] Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, 1946.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ГЕОФИЗИКА

С. В. ШАЛАЕВ

ОПЫТ ВЫЧИСЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ФУНКЦИИ В НИЖНЕЙ ПОЛУПЛОСКОСТИ ПО ЕЕ ЗНАЧЕНИЯМ, ЗАМЕРЕННЫМ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗЕМЛИ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 24 VI 1957)

В гравитационной разведке и магнитной разведке вычисление потенциальной функции в нижней полуплоскости по ее значениям, известным на поверхности земли, обычно производится с помощью приближенной формулы, полученной на основании теоремы о среднем значении гармонической функции:

$$u(0,\ 0) \approx \frac{u(\Delta,\ 0) + u(-\Delta,\ 0) + u(0,\ \Delta) + u(0,\ -\Delta)}{4}, \tag{1}$$

или же применяется соотношение, установленное Ренбоу ([1]):

$$u(0,\ \Delta) \approx \frac{1}{\pi} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} u(n\Delta,\ 0)\, \frac{(-1)^n e^{\pi} - 1}{1 + n^2}, \tag{2}$$

где Δ — постоянная, равная расстоянию между точками наблюдения; n — целое число. Ренбоу приводит вывод формулы (2) без каких-либо указаний на оценку ошибки.

Соотношение (2) можно получить с помощью интеграла (3), который изучал А. А. Заморев ([2]):

$$u(0,\ y) = \frac{1}{\pi} \int_0^A e^{\omega y} d\omega \int_{-\infty}^{+\infty} u(x,\ 0) \cos \omega x\, dx + \Delta I, \tag{3}$$

где

$$\Delta I = \frac{1}{\pi} \int_A^{\infty} e^{\omega y} d\omega \int_{-\infty}^{+\infty} u(x, 0) \cos \omega x\, dx; \tag{4}$$

ось x расположена горизонтально на поверхности земли, ось y направлена вертикально вниз. При условии сходимости интеграла $\int_{-\infty}^{+\infty} |u(x, 0)|\, dx$ можно изменить в (3) порядок интегрирования:

$$u(0,\ y) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} u(x,\ 0) \left[\frac{y}{x^2 + y^2} \left(e^{Ay} \cos Ax - 1 \right) + \right.$$

$$\left. + \frac{x}{x^2 + y^2} e^{Ay} \sin Ax \right] dx + \Delta I, \tag{5}$$

после чего, полагая в (5) $A = \pi / \Delta$, $y = \Delta$, $x = n\Delta$ и используя формулу трапеций, получим выражение (2), указанное Ренбоу.

Поправочный член ΔI, отсутствующий у Ренбоу, для случая горизонтального кругового цилиндра, создающего на поверхности земли аномалию силы тяжести

$$u'_y(x,\ 0) = \frac{h}{x^2+h^2},$$

позволяет вычислить величину относительной ошибки

$$\frac{\Delta u'_y(0,y)}{u'_y(0,y)} = \frac{\Delta I}{u'_y(0,y)} = e^{-(h-y)A} \quad (y \leqslant h), \tag{6}$$

где h — глубина залегания оси цилиндра. Выражение (6) показывает, что при $y/h > 0{,}5$, $A = \pi/\Delta$ и $y = \Delta$ относительная ошибка $\Delta u'_y / u'_y$ начинает резко возрастать, поэтому формула Ренбоу оказывается пригодной для вычисления потенциальной функции лишь вдали от тела.

Для улучшения существующих способов вычисления потенциальной функции в нижней полуплоскости предлагается производить пересчет не самого потенциала u, а некоторой функции $\Phi(w)$ от комплексного выражения $w = u + iv$, где u и v — сопряженные гармонические функции. Функция $\Phi(w)$ подбирается с таким расчетом, чтобы сложная функция $\Phi[w(\tau)] = \Phi[w(x+iy)]$ оказалась аналитической в интересующей нас области. Для этой цели следует использовать формулы

$$\{\Phi[w(iy)] + \Phi[w(-iy)]\}\, e^{By^2} =$$
$$= \frac{2}{\pi}\int_0^{\infty} \operatorname{ch} \omega y\, d\omega \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi[w(x)]\, e^{-Bx^2} \cos \omega x\, dx \tag{7}$$

или, если $\Phi(w) = 1/w$,

$$\frac{1}{w(iy)} + \frac{1}{w(-iy)} = \frac{2}{\pi}\, e^{-By^2} \int_0^{\infty} \operatorname{ch} \omega y\, d\omega \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-Bx^2}}{w(x)} \cos \omega x\, dx, \tag{8}$$

где $\Phi[w(\tau)]$ — аналитическая функция, регулярная в полосе $-a < y < b$ $(a > 0,\ b > 0)$ и удовлетворяющая в каждой полосе, внутренней к $-a < y < b$, для всякого положительного ε условиям

$$|\Phi[w(\tau)]\, e^{-B\tau^2}| < Le^{-(\lambda-\varepsilon)x}, \quad x \to \infty, \qquad \lambda > \varepsilon;$$
$$|\Phi[\omega(\tau)]\, e^{-B\tau^2}| < Me^{(\mu-\varepsilon)x}, \quad x \to -\infty, \quad \mu > \varepsilon,$$

где L, M, μ, λ и B — некоторые фиксированные положительные числа. Указанные условия и формула (7) могут быть легко получены на основании теоремы, приведенной у Е. Титчмарша ([3], стр. 61).

Если ограничиться рассмотрением двухмерных тел постоянной плотности с поперечным сечением, ограниченным ломаной линией с конечным числом звеньев, то третья производная $\partial^3 w / \partial x\, \partial y^2$, которую можно найти, располагая данными гравитационной разведки, представляет собою рациональную дробь

$$\frac{\partial^3 w}{\partial x\, \partial y^2} = \frac{P(\tau)}{C(\tau-\tau_1)(\tau-\tau_2)\cdots(\tau-\tau_n)}, \tag{9}$$

где $P(\tau)$ — некоторый полином; $\tau_1, \tau_2, \ldots, \tau_n$ значения τ в угловых точках ломаной линии. Беря в формуле (8) в качестве w третью производную (9) и разлагая $\frac{1}{\partial^3 w / \partial x\, \partial y^2}$ на полином и простейшие дроби, можно проверить формулу (8) непосредственно. При наших предположениях особыми точками $\frac{1}{\partial^3 w / \partial x\, \partial y^2}$ будут корни $\alpha_k + i\beta_k$ полинома $P(\tau)$, а формула (8) ока-

зывается справедливой для тех точек $(x,\ y)$, ординаты которых удовлетворяют неравенству $y^2 < \alpha_k^2 + \beta_k^2$. В практически важных для гравитационной разведки случаях корни полинома $P(\tau)$ располагаются таким образом, что не мешают определению положения наиболее интересных угловых точек, или совсем отсутствуют, что имеет, например, место для пласта или уступа.

При $A = \pi/\Delta$, $y = \Delta$, $B = 0{,}1/\Delta^2$, используя приемы, уже применявшиеся для преобразования выражения (3), приведем формулу (7) к виду, удобному для вычислений:

$$\Phi[w(i\Delta)] + \Phi[w(-i\Delta)] \approx \frac{1}{\pi} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \Phi[w(n\Delta)] \frac{(-1)^n e^{\pi - 0{,}1(n^2+1)}}{1+n^2} + \Delta I_1 =$$

$$= k_0 \Phi[w(0)] + \sum_{n=1}^{\infty} k_n \{\Phi[w(n\Delta)] + \Phi[w(-n\Delta)]\} + \Delta I_1, \qquad (10)$$

где

$$\Delta I_1 = \frac{1}{\pi} e^{-By^2} \int_A^{\infty} e^{\omega y}\, d\omega \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi[w(x)]\, e^{-Bx^2} \cos \omega x\, dx;$$

$$k_0 = 6{,}665; \quad k_1 = -3{,}015; \quad k_2 = 0{,}8935; \quad k_3 = -0{,}2710;$$
$$k_4 = 0{,}07918; \quad k_5 = -0{,}02104; \quad k_6 = 0{,}004921; \quad k_7 = -0{,}0009929.$$

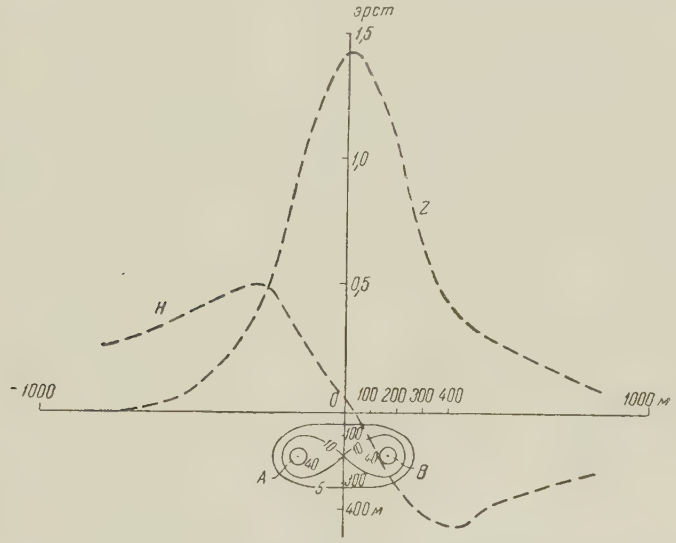


Рис. 1. Пример пересчета в нижнюю полуплоскость. Цифры при изолиниях изменены в произвольное число раз

Если ввести функцию $u_1(x, y) = {}^1/_2 [u(x,\ y) + u(-x,\ y) + u(x,\ -y) + u(-x,\ -y)]$, у которой $\partial u_1(x,\ 0)/\partial y = 0$, $\partial u_1(0,\ y)/\partial x = 0$, и воспользоваться уравнениями Коши — Римана, то можно для u_1 найти сопряженную функцию v_1, удовлетворяющую соотношениям $v_1(x,\ 0) = 0$, $v_1(0,\ y) = 0$. Используя эти соотношения, формуле (10) можно придать следующий вид:

$$2\Phi[u(0,\ \Delta) + u(0,\ -\Delta)] \approx$$

$$\approx k_0 \Phi[2u(0,\ 0)] + \sum_{n=1}^{\infty} 2k_n \Phi[u(n\Delta,\ 0) + u(-n\Delta,\ 0)] + \Delta I_1. \qquad (11)$$

С помощью приближенного равенства (1) можно получить соотношения, аналогичные формулам (10) и (11):

$$\Phi[w(0)] \approx \frac{\Phi[w(\Delta)] + \Phi[w(-\Delta)] + \Phi[w(i\Delta)] + \Phi[w(-i\Delta)]}{4}, \qquad (12)$$

$$\Phi[2u(0,\ 0)] \approx \frac{\Phi[u(\Delta,\ 0) + u(-\Delta,\ 0)] + \Phi[u(0,\ \Delta) + u(0,\ -\Delta)]}{2}. \qquad (13)$$

Заметим, что, хотя при использовании формул (11) и (13) объем вычислительных работ много меньше по сравнению с формулами (10) и (12), однако формулы (10) и (12) выгодно отличаются от выражений (11) и (13) благоприятным расположением нулей полинома $P(\tau)$.

На рис. 1 приводятся кривые горизонтальной и вертикальной составляющих напряженности магнитного поля H и Z, замеренных на поверхности земли над свитой железистых кварцитов в районе Курской магнитной аномалии. По значениям H и Z с помощью интеграла Пуассона были найдены в точках верхней полуплоскости производные $\partial H/\partial x$ и $\partial Z/\partial x$ [4]. Полагая $w = \partial H/\partial x - i\,\partial Z/\partial x$, по формуле (12) вычисляли значения $\partial H/\partial x$ и $\partial Z/\partial x$ в точках нижней полуплоскости. Картина распределения изолиний $(\partial H/\partial x)^2 + (\partial Z/\partial x)^2$ показана в нижней части рис. 1. Точки A и B, расположенные внутри замкнутых изолиний и соответствующие угловым точкам пласта, залегают на глубине 180 м. Фактическая глубина залегания верхней кромки железистых кварцитов по данным бурения равна 157—173 м.

Ленинградский горный институт
им. Г. В. Плеханова

Поступило
12 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. Rainbow, World Petroleum Congress, London, 1933. [2] А. А. Заморев, Изв. АН СССР, сер. геогр. и геофиз., № 1—2 (1942). [3] Е. Титчмарш, Введение в теорию интегралов Фурье, 1948. [4] И. М. Пудовкин, Прикладная геофизика, в. 13 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Л. С. ПАЛАТНИК и А. П. ЛЮБЧЕНКО

О ДИФФУЗИИ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ С ПЕРЕМЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ

(Представлено академиком С. А. Векшинским 17 VI 1957)

При выводе известного уравнения диффузии ([1,2])

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\,\frac{\partial c}{\partial x}\right) \qquad (1)$$

предполагалось постоянство вероятности α_i перехода атомов из одних положений «равновесия» в другие. Такое допущение оказывается несостоятельным при диффузии в сплавах с переменной концентрацией компонентов, полученных, например, по методу С. А. Векшинского ([3]), а также в случае наличия градиентов температуры или напряжений. Предпринятая в некоторых работах попытка обобщить уравнение (1) выполнена для частного случая (градиента напряжений) ([4]) и связана с введением в уравнения диффузии ряда параметров, которые обычно неизвестны (модуль упругости при сдвиге, модуль всестороннего сжатия и т. п.) ([5]).

В настоящей работе предлагается уравнение, описывающее диффузию в сплавах (твердых растворах) с переменной концентрацией компонентов, а также в системах, имеющих градиенты напряжений или температуры. При выводе уравнения учитывается непостоянство значений α_i, а также N_i (число атомов, приходящееся на 1 см^2 плоскости), не вводятся какие-либо новые параметры и вообще не делается никаких частных допущений. Нами произведена опытная проверка этого уравнения, при чем экспериментально обнаружен эффект встречной диффузии при цементации стали.

1. Встречная диффузия при цементации стали выражается в существовании потока атомов железа и легирующих металлов к поверхности цементируемого образца (навстречу потоку атомов углерода) в связи с наличием градиента энергии активации Q самодиффузии железа по глубине цементированного слоя. Возникновение встречного потока обусловлено различной вероятностью α_i перехода атомов из положений «равновесия» к поверхности и в глубь цементированного слоя, что должно приводить к появлению в последнем избыточной концентрации вакансий. Для подсчета «встречного» диффузионного потока воспользуемся решением уравнения диффузии, при выводе которого учтем непостоянство параметров α_i и N_i.

Пусть с каждой атомной плоскости в сторону соседней уходит количество атомов, равное $p_i = \frac{1}{6}\alpha_i N_i ds\, d\tau$. Результирующий перенос вещества определится как $\Delta p_{1,2} = \frac{1}{6}(\alpha_1 N_1 - \alpha_2 N_2)\, ds\, d\tau$, или, в граммолях:

$$\Delta p_{1,2} = \frac{1}{6} l \left(\alpha_1 \frac{N_1}{lN_0} - \alpha_2 \frac{N_2}{lN_0}\right) ds\, d\tau = \frac{1}{6} l\,(\alpha_1 c_1 - \alpha_2 c_2)\, ds\, d\tau,$$

где N_0 — число Авогадро; c_i — молярная концентрация.

Обозначив $\alpha_2 = \alpha_1 + \Delta\alpha$, $c_2 = c_1 + \Delta c$ и l — межплоскостное расстояние, перепишем $\Delta p_{1,2}$ в виде

$$\Delta p_{1,2} = \left[\frac{1}{6} l\alpha_1 (c_1 - c_2) - \frac{1}{6} l\Delta\alpha c_2\right] ds\, d\tau =$$
$$= \left[-D\frac{\partial c}{\partial x} - \frac{1}{6} l\Delta\,\alpha c_2\right] ds\, d\tau = -D\left(\frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial \alpha}{\partial x}\frac{c}{\alpha}\right) ds\, d\tau.$$

Разделив обе части на $ds\, d\tau$ и беря $\partial / \partial x$, получим второе уравнение диффузии:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x}\left[D\left(\frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial \alpha}{\partial x}\frac{c}{\alpha}\right)\right]. \qquad (2)$$

Уравнение (2) можно переписать в более удобной форме. Принимая во внимание, что $\alpha = A\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$, запишем $\frac{\partial \alpha / \partial x}{\alpha} = -\frac{1}{RT}\frac{\partial Q}{\partial x}$. Тогда

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x}\left[D\left(\frac{\partial c}{\partial x} - \frac{1}{RT}\frac{\partial Q}{\partial x}\right)\right] =$$
$$= D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial D}{\partial x} - D\frac{1}{RT}\frac{\partial Q}{\partial x}\right)\frac{\partial c}{\partial x} - \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial Q}{\partial x}\frac{\partial D}{\partial x} + D\frac{\partial^2 Q}{\partial x^2}\right) c. \qquad (3)$$

Таким образом, значения производной $\partial c / \partial \tau$, определенные по формулам (1) и (3), различаются на величину $\frac{1}{RT}\left(D\frac{\partial Q}{\partial x}\frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial x}\frac{\partial D}{\partial x} c + D\frac{\partial^2 Q}{\partial x^2} c\right)$.

2. Подсчет избыточной концентрации Fe-вакансий в цементированном слое производился нами по формуле (3), переписанной в виде суммы

$$c(x) = \int_0^{\tau_0}\left[\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} D + \left(\frac{\partial D}{\partial x} - D\frac{1}{RT}\frac{\partial Q}{\partial x}\right)\frac{\partial c}{\partial x} - \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial Q}{\partial x}\frac{\partial D}{\partial x} + D\frac{\partial^2 Q}{\partial x^2}\right) c\right] d\tau =$$
$$= \frac{\tau_0}{n}\sum_{i=0}^{n}\left\{\frac{\partial^2 c(x, \tau_i)}{\partial x^2} D(x, \tau_i) + \left[\frac{\partial D(x, \tau_i)}{\partial x} - D(x, \tau_i)\right]\frac{\partial c(x, \tau_i)}{\partial x} - \right.$$
$$\left. - \frac{1}{RT}\left[\frac{\partial Q(x, \tau_i)}{\partial x}\frac{\partial D(x, \tau_i)}{\partial x} + D(x, \tau_i)\frac{\partial^2 Q(x, \tau_i)}{\partial x^2}\right] c(x, \tau_i)\right\}, \qquad (4)$$

где τ_0 — время цементации.

Величина $c(x)$, деленная на c_0 — молярную концентрацию на данной глубине слоя, дает избыточную концентрацию вакансий. Значения $c(x, \tau)$ и c_0 брались из эксперимента, а $Q = Q(c)$ и $D = D(c)$ — из работы ([6]). Для сравнения была также определена избыточная концентрация вакансий при помощи формулы (1).

На рис. 1 приведены кривые избыточной концентрации вакансий Δ_1 и Δ_2, подсчитанные, соответственно, по формулам (1) и (4), а также кривая равновесной концентрации Δ_p по глубине цементированного слоя. Как видно из рисунка, на глубине менее 1,0 мм $\Delta_2 \gg \Delta_1$, при этом $\Delta_2 \gg \Delta_p$ и $\Delta_1 \approx \Delta_p$ (особенно для приповерхностных участков).

3. Наличие встречного потока должно приводить к «деформации» кривой $\Delta I = f(x)$ ([6]), построенной для определения коэффициента самодиффузии железа при помощи радиоактивных изотопов. В части кривой, соответствующей тонкому поверхностному фильму, должно наблюдаться снижение удельной активности, значительно превосходящее то, которое определяется наличием углерода в цементируемом слое.

Для получения диффузионной кривой при цементации на исследуемые образцы наносился электролитически тонкий слой радиоактивного железа; перед покрытием в ванну вводился радиоактивный изотоп Fe_{26}^{59} в виде соли $FeSO_4$. Затем производилась цементация при температуре 910° в течение 15 час. в твердом карбюризаторе. Радиоактивность образцов измерялась регистрацией γ-квантов.

На рис. 2 приведена полученная зависимость удельной активности слоев по глубине. Кривая имеет максимум при значительном снижении удельной активности вблизи поверхности, что и подтверждает наличие встречной диффузии железа.

Существование встречного диффузионного потока подтверждается также следующей серией опытов. Методом снятия слоев и замера интегральной радиоактивности образца (6) изучались для выплавленных нами сталей 18ХНВА, 30ХНВА, 70ХНВА коэффициенты самодиффузии железа при температуре 920° (D_0) и для стали 18ХНВА, армко-железа и электролитического железа — во время цементации (D_c). При определении D_c

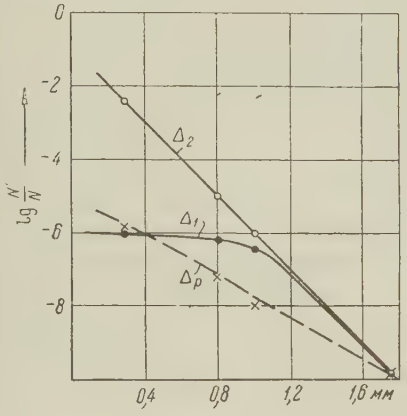


Рис. 1

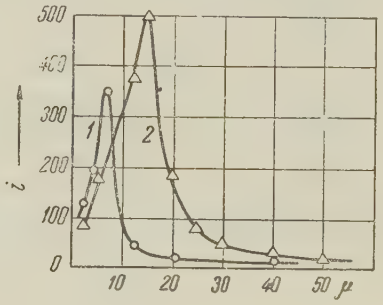


Рис. 2

Рис. 1. Изменение концентрации вакансий по глубине цементированного слоя стали 18ХНВА. Δ_1 — подсчет с помощью решения уравнения (1); Δ_2 — подсчет с помощью решения уравнения (4); Δ_p — равновесная концентрация вакансий

Рис. 2. Распределение удельной радиоактивности по глубине слоя после цементации. *1* — сталь 18ХНВА, *2* — армко-железо

в некоторых случаях на образец наносилась защитная пленка нерадиоактивного железа для того, чтобы предотвратить связывание слоя радиоактивных атомов карбидами.

Как видно из следующих данных, D_c возрастает с ростом δ, но остается при этом меньше $D_0^{0,18}$ — значения D_0 при концентрации углерода 0,18%.

	18ХНВА		30ХНВА		70ХНВА
С, %	0,18		0,30		0,70
$D_0 \cdot 10^{12}$, см²/сек	62		137		173
δ, μ	0	5	16	35	80
$D_c \cdot 10^{12}$, см²/сек	4	8	11	30	25

Поскольку самодиффузия происходит в цементированном слое стали 18ХНВА при высокой концентрации вакансий, следовало бы ожидать, что D_c должно быть больше $D_0^{0,18}$. Однако за счет встречной диффузии резко уменьшается перенос атомов от поверхности в глубь образца, что обусловливает усредненное по времени и концентрации значение $\overline{D_c} < D_0^{0,08}$.

Времена релаксации, необходимые для коалесценции вакансий в макроскопические поры, порядка продолжительности диффузионного отжига. Это может привести к некоторому уменьшению концентрации вакансий по сравнению с расчетной. Однако, в силу постоянного характера функционирования их источника, $\Delta_2 \gg \Delta_p$. Это неравенство подтверждается экспериментальными данными. Наличие же избыточной концентрации вакансий оказывает существенное влияние на ход диффузионных процессов при повышенных температурах и кинетику фазовых превращений при охлаждении.

Интересно отметить, что γ-(или α-)фаза цементированного слоя представляет собой одновременное сочетание всех трех возможных типов твердых растворов: внедрения (металл — C), замещения (железо — Cr, Ni, W и т. п.) и вычитания (Fe-вакансии).

Величина встречного потока, рассчитанная по формуле (1), близка к нулю. Экспериментальные же данные свидетельствуют, что она значительно больше нуля. Следовательно, как видно из предыдущего, уравнение (2) качественно верно описывает ход диффузионных процессов при цементации и может быть использовано в случаях, когда в системе имеются градиенты концентрации, напряжений или температуры. Если же наличие указанных градиентов не приводит к существенному изменению Q (например, в случае гетеродиффузии углерода в железе), то уравнение (3) переходит в уравнение (1), так как $dQ/dx \to 0$.

Уравнение (2) или (4) целесообразно применять при изучении процессов азотирования, цианирования, шерардизации и т. п., а также диффузионных явлений в жидких фазах. Особенно эффективно эти уравнения могут быть использованы при исследовании сплавов с переменной концентрацией компонентов, полученных по методу С. А. Векшинского ([3]), для которых характерны высокие градиенты концентрации, приводящие к резкому изменению величин α_i и N_i вдоль определенных направлений.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
15 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн и др., Физические основы металловедения, 1955, стр. 355. [2] Я. И. Френкель, Введение в теорию металлов, 1950, стр. 222. [3] С. А. Векшинский, Новый метод металлографического исследования сплавов, 1944. [4] С. Т. Конобеевский, ЖЭТФ, **13**, 200 (1943). [5] Б. Я. Любов, С. Н. Фастов, ДАН, **84**, 947 (1952). [6] П. Л. Грузин, Ю. В. Корнев, Г. В. Курдюмов, Проблемы металловедения и физики металлов, 1952, стр. 225.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Г. Н. РАПОПОРТ

НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ НЕЛИНЕЙНОЙ ТЕОРИИ АВТОКОЛЕБАНИЙ ЛАМПЫ ОБРАТНОЙ ВОЛНЫ С ПРОДОЛЬНЫМ ПОЛЕМ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 10 VI 1957)

Известные в литературе ([1], [2]) попытки расчета коэффициента полезного действия лампы обратной волны (ЛОВ) в генераторном режиме на основе линейной теории не обоснованы теоретически, как это будет показано далее, и не объясняют основных экспериментальных закономерностей, в частности почти линейную зависимость полезной мощности P от тока пучка I и пускового тока лампы $I_{\text{п}}$. Эта зависимость описывается полуэмпирической формулой ([3])

$$P = \frac{k}{M} V (I - I_{\text{п}}), \tag{1}$$

где V — ускоряющий потенциал; M — длина системы (в периодах); k — постоянная порядка 1.

Очевидно, что только нелинейная теория ([4–6]) может привести к обоснованному расчету кпд генератора обратной волны и установлению причин ограничения мощности.

В данной работе исследуется упрощенная модель ЛОВ, в которой электронный пучок рассматривается как дискретная последовательность равноудаленных заряженных дисков. Параметр объемного заряда QC считается малым. Поэтому, согласно ([5]), учитывается лишь первая гармоника продольного кулоновского поля. Согласование с нагрузкой считается полным. Более общие исходные положения, а также метод вывода уравнений не отличаются от ([4–6]). Предполагается, что ток пучка не превышает пускового тока колебаний второго порядка.

Движение каждого из электронов характеризуется фазой невозмущенной волны

$$z = \gamma s - \omega t = z(\alpha, x) \tag{2}$$

в точке локализации электрона s. Электроны различаются моментами t_0 входа в систему или начальными фазами $\omega t_0 = \alpha$.

Независимой переменной считается безразмерная координата

$$x = C \frac{\omega}{v} s, \tag{3}$$

где ω — частота; v — скорость электронов и параметр усиления * $C = 2{,}9 \cdot 10^{-3} (I\lambda^2 R_{\text{св}})^{1/3}$ (λ — длина волны, $R_{\text{св}}$ — сопротивление связи системы). Амплитуды первой гармоники тока J_1 и продольного вихревого поля E' выражаются через медленно изменяющиеся функции $f(x)$ и $F(x)$

$$J_1 = -Ie^{-i\gamma s} f(x), \quad E' = Ke^{-i\gamma s} F(x), \tag{4}$$

* Предполагается, что $C \leqslant 0{,}05$.

где коэффициент нормировки K выбран так, что поток энергии поля

$$P = CIV|F|^2/2. \tag{5}$$

Из уравнения непрерывности тока следует соотношение

$$f(x) = \frac{1}{\pi}\int_0^{\pi} e^{iz(\alpha, x)}\, d\alpha. \tag{6}$$

Возбуждение вихревого поля системы (без учета встречной волны) описывается уравнением

$$dF/dx = -f + d\cdot F, \tag{7}$$

где $d = \delta/\gamma C$, причем δ — затухание.

Амплитуда первой гармоники продольной составляющей кулоновского поля в данном приближении пропорциональна $J_1(x)$ [5]. Уравнение движения электронов в результирующем поле имеет вид

$$\partial^2 z/\partial x^2 = -\mathrm{Re}\{[F(x) - i\cdot 4QCf(x)]\, e^{-iz}\}, \tag{8}$$

причем параметр QC вычисляется методами линейной теории ЛБВ.

Режим лампы однозначно определяется начальными условиями на входе электронов в замедляющую систему

$$z(\alpha, 0) = -\alpha, \quad [\partial z/\partial x] = b, \quad F(0) = \varepsilon, \tag{9}$$

где $b = (v - u)/Cu$ — параметр превышения скорости, который связан с частотой ω вследствие зависимости от ω фазовой скорости u; ε — амплитуда продольного поля при $x = 0$. В данном случае существенно, что начальная амплитуда ε является вместе с тем выходной амплитудой и сама подлежит определению. Кроме того, требуется выполнение условия аннулирования поля на «коллекторном» конце замедляющей системы,

$$F(N) = 0, \tag{10}$$

где $N = C\frac{\omega}{v}L$; L — длина системы. Поэтому параметры b и ε не могут быть выбраны независимо, но должны удовлетворять уравнениям

$$\mathrm{Re}\{F(\varepsilon, b, N)\} = \mathrm{Im}\{F(\varepsilon, b, N)\} = 0. \tag{11}$$

Этим определяется зависимость амплитуды и частоты автоколебаний от параметра N и, следовательно, от величины тока, напряжения и свойств замедляющей системы.

При заданном ε система уравнений (6), (7), (8) с начальными условиями (9) решалась для ряда пробных значений b до получения «приближенно-собственной» функции F, действительная и мнимая части которой аннулировались в достаточно близких точках x_1, x_2. Это дало возможность построить по точкам зависимости $\varepsilon = \Phi_1(N)$, $b = \Phi_2(N)$.

Согласно (5) электронный кпд

$$\eta = {}^1/_2\, C\,[\Phi_1(N)]^2. \tag{12}$$

На рис. 1 показаны графики зависимости η/C от приведенной длины системы $N = C\frac{\omega}{v}L$, вычисленные для трех значений d и двух значений QC.

Рассмотрим случай $QC = d = 0$. Учитывая, что для пускового режима ЛОВ

$$N_{\text{пуск}} = L\frac{\omega}{v}C_{\text{пуск}} = 1{,}974, \tag{13}$$

легко исключить из (12) параметр C, содержащий сравнительно

трудно измеримое сопротивление связи $R_{св}$, и выразить кпд и мощность через отношение тока I к пусковому току $I_п$. В результате получим

$$M\frac{P}{VI_п}=0{,}314\left(\frac{I}{I_п}\right)^{4/3}\frac{[\Phi_1(N)]^2}{2}, \qquad (14)$$

где $N=1{,}974\,(I/I_п)^{1/3}$ и $M=L/\Lambda$ — число замедленных волн Λ на длине системы.

Максимальное значение расчетного кпд генератора обратной волны в данном случае $\eta_{max}=(1{,}75\pm0{,}05)\,C$, что значительно меньше максимальных кпд усилителя бегущей волны (вычисленных Нордсиком, Вайнштейном и Роу по нелинейной теории). Зависимость нормализованной мощности $MP/VI_п$ от $i=I/I_п$ показана на рис. 2. Для сравнения там же (пунктиром) приведена прямая, соответствующая полуэмпирической формуле (1) с угловым коэффициентом $k=2/\pi$ ([3]).

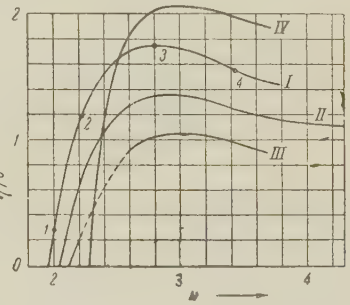


Рис. 1. I — $Q=0$, $d=0$; II — $Q=0{,}d=0{,}1$; III — $Q=0$, $d=0{,}2$; IV — $4QC=1{,}5$, $d=0$. *1*, *2* — недонапряженные режимы; *3* — режим максимального кпд; *4* — перенапряженный режим

На рис. 3*а* и 3*б* приведены распределения нормированной амплитуды поля $|F|$ и коэффициента первой гармоники пучка. Кривые *1*, *2*, *3* и *4* соответствуют различным режимам (см. подпись к рис. 1). По оси абсцисс рис. 3 отложена безразмерная координата $x=\frac{\omega}{v}Cs$, где s — расстояние от начала системы (вывода энергии) до данной точки. На рис. 4 приведены амплитудно-фазовые диаграммы режимов *3* и *4*. На осях отложены действительная и мнимая составляющие F. Числовые отметки на кривых — значения x, соответствующие данному F. Легко видеть, что отрезки траекторий между соседними отметками пропорциональны амплитудам f первой гармоники тока пучка, фазы которых определяются направлениями касательных к траекториям F.

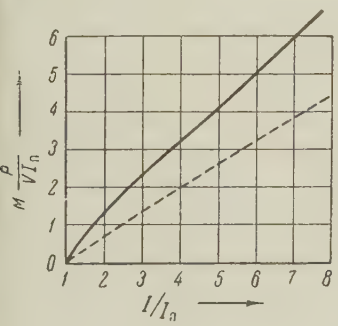


Рис. 2

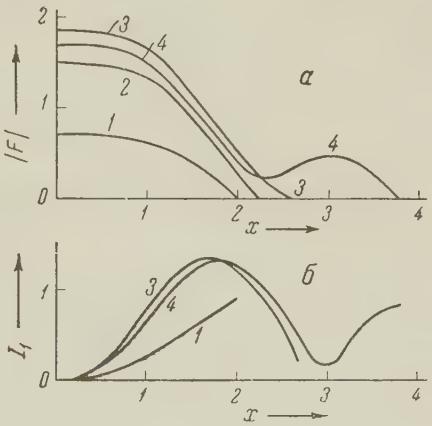


Рис. 3

Из рисунков видно, что в недонапряженных режимах (часть кривой *I* рис. 1 левее максимума), так же как и в пусковом режиме, амплитуды поля монотонно убывают в направлении от вывода энергии к коллектору. Однако распределение амплитуд тока пучка аналогично существующему в пусковом режиме только при токах или длинах, незначительно превышающих пусковые (режим *1*).

При увеличении тока (или длины) еще в пределах недонапряженного ре-

жима оптимальная группировка электронов получается не в конце, а в с
редине пробега. На последующем пробеге в сравнительно слабом пол
приобретенный ранее разброс скоростей электронов приводит к разгрупп
ровке сгусткев (рис. 3*б*, кривая *3*). Это явление мало отличается от «инерц
онной» разгруппировки «перегруппированного» пучка в клистроне. Пр

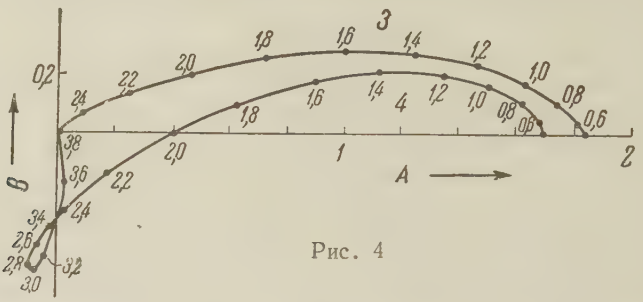


Рис. 4

дальнейшем усилении тока (или увеличении длины) разгруппировк
приводит к уменьшению амплитуды тока почти до нуля и повороту ег
фазы примерно на 180° в некоторой точке. На последующем пробе
электроны вновь собираются в сгустки.

В результате возникает характерное для перенапряженного режим
(рис. 3*а*, кривая *4*) распределение поля с минимумом, который смещаетс
от коллектора к выводу энергии при увеличении тока. Из фазовой диа
раммы рис. 4 видно, что в этом случае ЛОВ как бы разделяется на дв
участка, работающих в противофазе.

Рассмотренный механизм разгруппировки связан с характерным дл
ЛОВ распределением поля и является основным фактором ограничени
мощности.

Следует отметить, что полученные результаты (рис. 3*б*) доказывают не
правильность исходного предположения работ Джонсона и др. ([1,2]) о сохра
нении в генераторном режиме формы распределения амплитуд тока, прису
щей пусковому режиму.

Из рис. 1 видно, что максимальные значения η возрастают при увеличе
нии 4 QC от 0 до 1,5. При дальнейшем увеличении параметра объемног
заряда рост кпд замедляется. Однако случай больших QC выходит за рамк
исходных положений расчета.

Механизм увеличения кпд связан с тем, что кулоновское расталкивание
замедляя образование сгустков, тем самым компенсирует перегруппировку
Поэтому следует ожидать, что наибольший кпд должен достигаться пр
некотором оптимальном значении параметра объемного заряда. Числен
ное интегрирование проводилось методом центральных разностей. Так ж
как и в ([4,6]), система уравнений движения последовательности электроно
заменялась конечной системой для серии (18) электронов, поступающи
в лампу через равные интервалы времени в течение периода колебаний
Бо́льшая часть расчетов выполнена на электронной счетной машине М-2

Автор пользуется случаем выразить благодарность коллективу Лабо
ратории управляющих машин и систем АН СССР и ее директору чл.-корр
АН СССР И. С. Бруку за предоставление машины. Расчеты для частног
случая $Q = d = 0$ выполнены на машине БЭСМ. Программировани
выполнено Т. А. Кашиной и В. В. Умедьян.

Институт электротехники
Академии наук УССР

Поступило
10 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. R. Johnson, PIRE, **43**, 684 (1955). [2] R. W. Grow, D. A. Watkins
PIRE, **43**, 848 (1956). [3] P. Palluel, A. K. Goldberger, PIRE, **44**, 333 (1956)
[4] A. Nordsieck. PIRE, **41**, 630 (1953). [5] Л. А. Вайнштейн, Нелинейна
теория ЛБВ, Доклад научной сессии ВНОРИЭ, М., 1956. [6] J. E. Rowe, PIRE
44, 200 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ЭЛЕКТРОТЕХНИКА

С. В. СТРАХОВ

ОПИСАНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ АСИНХРОННЫХ МАШИН ПОСРЕДСТВОМ УРАВНЕНИЙ БЕЗ ПЕРИОДИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ

(Представлено академиком В. С. Кулебакиным 6 V 1957)

Если записывать уравнения переходных электромеханических процессов асинхронной машины с помощью фазных токов, потокосцеплений и напряжений статора и ротора, т. е. в так называемых фазных координатах, то как известно, уравнения потокосцеплений и электромагнитного момента будут содержать периодические коэффициенты. Их наличие объясняется тем, что, вследствие вращения ротора машины, взаимные индуктивности обмоток фаз статора и ротора являются периодическими функциями угла $\theta = \int_0^t \omega\, dt + \theta_0$ между магнитными осями фаз ca статора и pa ротора и соответственно между осями cb и pb или cc и pc (рис. 1).

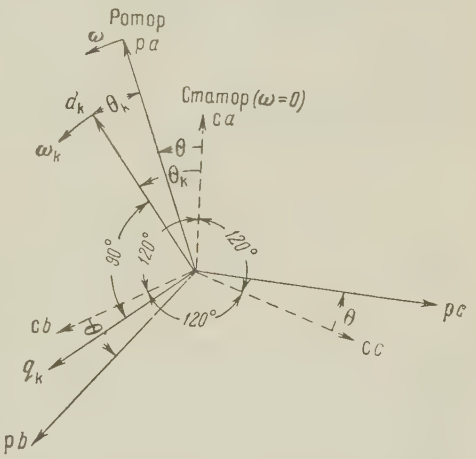


Рис. 1

Существует ряд способов замены фазных координат ([1–4]), которые дают выражения потокосцеплений и электромагнитного момента, не содержащие периодических коэффициентов. Это приводит к весьма существенному упрощению всей системы уравнений переходных электромеханических процессов асинхронной машины. При получении этих уравнений делаются допущения, обычные в такого рода исследованиях и не дающие существенных расхождений получаемых результатов с опытом ([5, 6]). Покажем, что методика предложенных преобразований может быть существенно упрощена и осуществлена совершенно без применения комплексных чисел.

Мы воспользуемся для асинхронной машины преобразованием Парка или системой координат d, q, 0, которую в дальнейшем будем обозначать $d_к$, $q_к$, 0, поскольку она вращается с произвольной угловой скоростью $\omega_к$, в то время как ротор машины вращается с угловой скоростью ω.

Пусть исследуемая асинхронная машина присоединена к сети, фазные напряжения которой u_{ca}, u_{cb}, u_{cc} (рис. 2). Напряжения на кольцах ротора u_{pa}, u_{pb}, u_{pc}. На рис. 3 показаны соответствующие токи статора (i_{ca}, i_{cb}, i_{cc}) и ротора (i_{pa}, i_{pb}, i_{pc}) и их положительные направления относительно одноименных зажимов обмоток.

Преобразование уравнений закона Ома и потокосцеплений проведем в отдельности для статора и для ротора, пользуясь матричной формой их записи. Отметим, что можно было бы это преобразование проводить

одновременно для статора и ротора, но тогда пришлось бы пользоваться клеточными матрицами, ибо, если их не вводить, то матрицы токов, напряжений и потокосцеплений имели бы по 6 элементов, что сильно усложнило бы их запись. Зато клеточные матрицы будет целесообразно применить для преобразования уравнения электромагнитного момента машины.

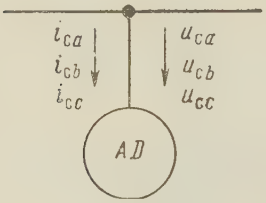


Рис. 2

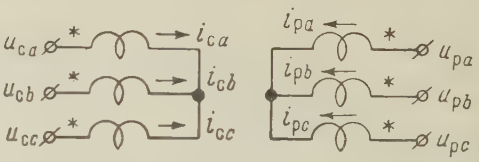


Рис. 3

Запишем уравнения закона Ома и потокосцеплений фаз статора и ротора

$$[u_c] = r_c [i_c] + \frac{d[\psi_c]}{dt}, \quad [u_p] = r_p [i_p] + \frac{d[\psi_p]}{dt},$$
$$[\psi_c] = [L_{cc}] [i_c] + [M_{cp}] [i_p], \quad [\psi_p] = [M_{pc}] [i_c] + [L_{pp}] [i_p], \tag{1}$$

где

$$[u_c] = \begin{bmatrix} u_{ca} \\ u_{cb} \\ u_{cc} \end{bmatrix}, \quad [u_p] = \begin{bmatrix} u_{pa} \\ u_{pb} \\ u_{pc} \end{bmatrix},$$

$$[L_{cc}] = \begin{bmatrix} L_c & M_c & M_c \\ M_c & L_c & M_c \\ M_c & M_c & L_c \end{bmatrix}, \quad [L_{pp}] = \begin{bmatrix} L_p & M_p & M_p \\ M_p & L_p & M_p \\ M_p & M_p & L_p \end{bmatrix}; \tag{2}$$

$$[M_{cp}] = [M_{pc}]^t = M \begin{bmatrix} \cos\theta & \cos(\theta+120°) & \cos(\theta-120°) \\ \cos(\theta-120°) & \cos\theta & \cos(\theta+120°) \\ \cos(\theta+120°) & \cos(\theta-120°) & \cos\theta \end{bmatrix}. \tag{3}$$

Здесь L_c (L_p) — индуктивность (постоянная) одной фазы статора (ротора); M_c (M_p) — взаимная индуктивность (постоянная) двух фаз статора (ротора); M — максимальная взаимная индуктивность (постоянная) между одной фазой статора и одной фазой ротора.

Вводим матрицы статорного $[A_c]$ и роторного $[A_p]$ преобразований (5)

$$[A_c] = {}^2/_3 \begin{bmatrix} \cos\theta_к & \cos(\theta_к-120°) & \cos(\theta_к+120°) \\ -\sin\theta_к & -\sin(\theta_к-120°) & -\sin(\theta_к+120°) \\ {}^1/_2 & {}^1/_2 & {}^1/_2 \end{bmatrix}; \tag{4}$$

$$[A_p] = {}^2/_3 \begin{bmatrix} \cos(\theta_к-\theta) & \cos(\theta_к-\theta-120°) & \cos(\theta_к-\theta+120°) \\ -\sin(\theta_к-\theta) & -\sin(\theta_к-\theta-120°) & -\sin(\theta_к-\theta+120°) \\ {}^1/_2 & {}^1/_2 & {}^1/_2 \end{bmatrix}. \tag{5}$$

Здесь

$$\theta_к = \int_0^t \omega_к\, dt + \theta_{к0}, \quad \frac{d\theta_к}{dt} = \omega_к; \tag{6}$$

$\theta_к$ — угол между продольной осью $d_к$ системы координат, вращающейся с произвольной угловой скоростью $\omega_к$, и магнитной осью фазы a статора машины. Эти матрицы позволят связать величины напряжений, токов и потокосцеплений статора и ротора до и после преобразования.

Матрицы напряжений, токов и потокосцеплений после преобразования ы отметим индексом штрих:

$$[u'_c] = \begin{bmatrix} u_{cd} \\ u_{cq} \\ u_{c0} \end{bmatrix} = [A_c]\,[u_c], \quad [u'_p] = \begin{bmatrix} u_{pd} \\ u_{pq} \\ u_{p0} \end{bmatrix} = [A_p]\,[u_p]. \tag{7}$$

Для преобразования уравнений закона Ома и потокосцеплений статора множим слева обе части (1) для $[u_c]$ и $[\psi_c]$ на $[A_c]$. С учетом (2), (3) и 7) получим

$$[u'_c] = r_c\,[i'_c] + \frac{d\,[\psi'_c]}{dt} + \begin{bmatrix} -\psi_{cq} \\ \psi_{cd} \\ 0 \end{bmatrix} \frac{d\theta_к}{dt}, \quad [\psi'_c] = [L'_{cc}]\,[i'_c] + [M'_{cp}]\,[i'_p], \tag{8}$$

де

$$[L'_{cc}] = [A_c]\,[L_{cc}]\,[A_c^{-1}] = \begin{bmatrix} L_{c1} & 0 & 0 \\ 0 & L_{c1} & 0 \\ 0 & 0 & L_{c0} \end{bmatrix}; \tag{9}$$

$$[M'_{cp}] = [A_c]\,[M_{cp}]\,[A_p^{-1}] = M_з \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = [M'_{pc}]; \tag{10}$$

$[A_c^{-1}]$ и $[A_p^{-1}]$ — обратные матрицы статорного и роторного преобразований; $_{c1} = L_c - M_c$ и $L_{c0} = L_c + 2M_c$ — индуктивности прямой и нулевой последовательности статора; $M_з = {}^3/_2\,M$ — трехфазный коэффициент взаимной индукции статора и ротора.

Для преобразования уравнения закона Ома и потокосцеплений ротора множим слева обе части (1) для $[u_p]$ и $[\psi_p]$ на $[A_p]$. Учитывая (2), (3) (7), получим

$$[u'_p] = r_p\,[i'_p] + \frac{d\,[\psi'_p]}{dt} + \begin{bmatrix} -\psi_{pq} \\ \psi_{pd} \\ 0 \end{bmatrix} \left(\frac{d\theta_к}{dt} - \frac{d\theta}{dt}\right),$$
$$[\psi'_p] = [M'_{pc}]\,[i'_c] + [L'_{pp}]\,[i'_p], \tag{11}$$

де

$$[L'_{pp}] = [A_p]\,[L_{pp}]\,[A_p^{-1}] = \begin{bmatrix} L_{p1} & 0 & 0 \\ 0 & L_{p1} & 0 \\ 0 & 0 & L_{p0} \end{bmatrix}; \tag{12}$$

$_{p1} = L_p - M_p$ и $L_{p0} = L_p + 2M_p$ — индуктивности прямой и нулевой последовательности ротора.

Отправляясь от известного выражения электромагнитного момента

$$T = \frac{1}{2}\,[i_t]\,\frac{d\,[L]}{d\theta}\,[i], \quad \text{где} \quad [i] = \left[\begin{array}{c} i_c \\ \hline i_p \end{array}\right], \quad [L] = \left[\begin{array}{c|c} L_{cc} & M_{cp} \\ \hline M_{pc} & L_{pp} \end{array}\right], \tag{13}$$

после преобразований получим

$$T = \frac{1}{2}\left[\begin{array}{c|c} i'_{ct} & i'_{pt} \end{array}\right] \left[\begin{array}{c} [A_{ct}^{-1}]\,\dfrac{d\,[M_{cp}]}{d\theta}\,[A_p^{-1}]\,[i'_p] \\ \hline [A_{pt}^{-1}]\,\dfrac{d\,[M_{cpt}]}{d\theta}\,[A_c^{-1}]\,[i'_c] \end{array}\right], \tag{14}$$

ли, окончательно:

$$T = 2T_{cp} = \frac{3}{2}\,M_з\,[i_{cd}\,i_{cq}\,i_{c0}] \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} i_{pd} \\ i_{pq} \\ i_{p0} \end{bmatrix} = \frac{3}{2}\,M_з\,(i_{cq}\,i_{pd} - i_{cd}\,i_{pq}). \tag{15}$$

Теперь к полученным выше уравнениям напряжений и потокосцепл ний статора (8) и ротора (11) добавим уравнение движения ротора

$$T - T_c = J\frac{d^2\theta}{dt^2} = J\frac{d\omega}{dt}, \qquad (1$$

где T_c — момент сопротивления на валу двигателя, J — момент инерци ротора асинхронного двигателя и вращающихся вместе с ним частей.

Исключим из (8) и (11) потокосцепления, опустим решающиеся отдель от остальных уравнения для нулевых составляющих и перепишем (8 и (11), а также (15) и (16) в развернутом виде

$$u_{cd} = \left(r_c + L_{c1}\frac{d}{dt}\right) i_{cd} + M_3\frac{di_{pd}}{dt} - \omega_к\left(L_{c1}\, i_{cq} + M_3\, i_{pq}\right),$$

$$u_{cq} = \left(r_c + L_{c1}\frac{d}{dt}\right) i_{cq} + M_3\frac{di_{pq}}{dt} + \omega_к\left(L_{c1}\, i_{cd} + M_3\, i_{pd}\right); \qquad (1$$

$$u_{pd} = \left(r_p + L_{p1}\frac{d}{dt}\right) i_{pd} + M_3\frac{di_{cd}}{dt} - \left(\omega_к - \omega\right)\left(M_3 i_{cq} + L_{p1}\, i_{pq}\right),$$

$$u_{pq} = \left(r_p + L_{p1}\frac{d}{dt}\right) i_{pq} + M_3\frac{di_{cq}}{dt} + \left(\omega_к - \omega\right)\left(M_3 i_{cd} + L_{p1}\, i_{pd}\right); \qquad (1$$

$$\frac{3}{2} M_3\left(i_{cq}\, i_{pd} - i_{cd}\, i_{pq}\right) - T_c = J\frac{d\omega}{dt}. \qquad (1$$

Мы получили, таким образом, 5 уравнений с 5 неизвестными i_{cd}, i_c i_{pd}, i_{pq} и ω, решение которых позволяет исследовать и рассчитать любы электромеханические переходные процессы в асинхронной машине. Пр этом напряжения на зажимах статора (ротора) u_{cd}, u_{cq}, u_{c0} (u_{pd}, u_{pq}, u_p должны быть либо заданы, либо связаны уравнениями с токам и параметрами цепи статора (ротора).

Угловая скорость $\omega_к$ вращения координатных осей и момент сопр тивления T_c на валу двигателя также должны быть заданы. Так ка ротор асинхронной машины электрически и магнитносимметричен, в ура нения для u_{cd} и u_{cq} (а также для u_{pd} и u_{pq}) входят одинаковые индук тивности. Как известно ([1-3]), для угловой скорости $\omega_к$ координатных осе берут следующие значения.

1) $\omega_к = \omega_0$, где ω_0 — синхронная скорость.

2) $\omega_к = \omega$, т. е. координатные оси будут неподвижны относительн ротора. В этом случае уравнения (17) и (18) совпадают с уравнениям Стенли ([1]). Этот случай интересен тем, что в роторных уравнениях исч зают эдс вращения, зато в статорных уравнениях эдс вращения являют произведением составляющих токов и угловой скорости ротора $\omega = \omega$

3) $\omega_к = 0$, т. е. координатные оси неподвижны относительно статор В этом случае исчезают эдс вращения в статорных уравнениях.

Необходимо, однако, отметить, что случай $\omega_к = 0$ не эквивалент записи уравнений в фазных координатах, от которых мы отправлялись самом начале исследования. Дело в том, что, как следует из равенств (7 даже при $\omega_к = 0$ преобразованные к осям $d_к$, $q_к$, 0 значения токов и др гих величин представляют собой результирующие волны, обусловленн обмотками всех трех фаз, и вследствие этого периодические коэффициент исключаются из уравнений потокосцеплений и электромагнитного момент

Московский
энергетический институт

Поступило
4 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. C. Stanley, Trans. Am. Inst. Electr. Eng., 57, 751 (1938). [2] Е. Я. Казо ский, Сборн. Электросила, № 2—3 (1945). [3] А. А. Янко-Триницкий, Электр чество, № 3 (1951). [4] Y. H. Ku, Proc. Inst. Electr. Eng., P. II, Febr., 410 (1953). [5] С. Страхов, Тр. Московск. энергетич. инст., в. 14 (1953); Электричество, № 6 (1954); ДА 111, № 5 (1956); ДАН, 112, № 1 (1957). [6] Л. Н. Грузов, Методы математическо исследования электрических машин, 1953.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Г. Б. РАЙС

ДИСЛОКАЦИЯ В МЕХАНИЧЕСКИ ДВОЙНИКОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ КАЛЬЦИТА

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 10 VI 1957)

Обычно считают, что при пластической деформации двойникованием кристаллов — особенно таких как кальцит и натриевая селитра — деформированная часть кристалла отличается от недеформированной только ориентацией атомных плоскостей.

Нам кажется, что естественные двойники роста действительно ничем не должны отличаться от материнской части кристалла кроме как симметричной ориентацией атомных плоскостей кристаллической решетки. Что же касается двойников, образованных механически под действием работы внешних сил, то часть энергии, остающаяся в деформированном кристалле, должна привести к существенным изменениям его состояния.

Воспользуемся исследованием одного из структурно-чувствительных свойств, к которым, как известно относятся механическая прочность, ползучесть, внутреннее трение, растворимость и другие. Мы остановились на растворимости и образовании фигур травления, а в качестве объекта исследования выбрали кальцит, как кристалл, который хорошо двойникуется.

1. Кристаллик кальцита был сдвойникован механическим путем и стороной, параллельной главному сечению двойникового кристалла (плоскости сдвига), погружен на мгновение в слабый раствор соляной кислоты. Эта протравленная грань наблюдалась и фотографировалась в металл-микроскопе МИМ-6. На рис. 1 видно, что в сдвойникованной части кристалла пятна травления более крупные и вся область деформации более темная, чем недеформированная часть кристалла. Это указывает на то, что часть энергии, поглощенная испытавшим пластическую деформацию кристаллом, распределяется равномерно по всему объему деформированной части кристалла. Деформированная часть кристалла находится как бы в упруго-напряженном состоянии. Аналогичное явление было ранее обнаружено Страуманисом [1] при исследовании механизма и скорости растворения монокристаллов цинка. Он обнаружил, что двойники на грани растворяются наиболее интенсивно.

2. Двойниковый кристалл кальцита был опущен в раствор соляной кислоты большей концентрации. На рис. 2 представлена фотография протравленной грани (плоскости сдвига) этого кристалла. На этой фотографии видно, что вся грань покрылась мелкими фигурами травления, расположенными симметрично относительно границы раздела двойника, а промежуточная область [2], особенно сильно протравилась. Нам кажется, что эти фигуры травления больше похожи на «бугорки», чем на ямки. Рассматривая рис. 2, следует обратить особое внимание на линейные темные пятна травления в промежуточной области, которые направлены как бы по кристаллографическим плоскостям в исходной и сдвойникованой частях кристалла. Мы считаем, что эти линейные темные пятна и вся темная линия по границе раздела двойникового кристалла представляют собой пятна травления, связанные с выходом дислокаций на поверхность двойникового кристалла.

Уже много лет существует предположение, что между плотностью дислокаций в кристалле и фигурами травления существует корреляция. Фогель и сотрудники ([3]) впервые наиболее убедительно показали, что количество фигур травления на границе зерен германия с малым углом почти совпадает с вычисленным. Фотография, приведенная в их работе, до некоторой степени, похожа на рис. 2. Сейчас уже имеется ряд работ ([4–6]), посвященных образованию фигур травления в деформированных металлических и ионных кристаллах. Авторы предполагают, что во всех случаях фигуры травления располагались на дислокациях.

Известно, что к различным несовершенствам структуры кристаллов относятся вакантные места в кристаллической решетке, чужие атомы в решетке, нарушения в укладке плотно упакованных плоскостей кристаллов и, в особенности, дислокации. При пластической деформации кристаллов создаются новые несовершенства, которые должны концентрироваться на границах деформированной и недеформированной частей кристалла.

Нам кажется, что рис. 2 подтверждает это предположение.

З. Р. И. Гарбер ([7]) показал, что в процессе пластической деформации двойникованием кальцита имеют место четыре стадии, а именно: а) стадия упругой деформации: деформации малы и подчиняются закону Гука; б) стадия образования «упругих двойников»: клинообразная форма сдвойникованной части и пропорциональность ее размеров приложенной силе; в) стадия образования тонкой прослойки устойчивого двойника; г) стадия утолщения двойника за счет основной части кристалла, граница раздела между сдвойникованной и недеформированной частью кристалла перемещается параллельно самой себе.

Выше показано, что при пластической деформации двойникованием дислокации концентрируются в промежуточной области особенно на границе раздела. Представлялось интересным выяснить, захватывает ли граница при своем движении все дислокации или некоторые из них остаются в деформированной части кристалла. Для этого двойниковый кристалл кальцита, протравленный в растворе соляной кислоты, тщательно рассматривался в микроскопе при различных увеличениях. При этом в разных местах сдвойникованной части кристалла были обнаружены группы пятен травления, расположенных всегда параллельно границе раздела. В одних местах пятна расположены прерывисто по всей ширине образца (10 мм), в других—отдельными группами по линиям, идущим параллельно границе раздела.

На рис. 3 представлена группа сплошных пятен, оси которых направлены параллельно границе раздела двойникового кристалла. Кроме того оси пятен пересечены совокупностью линейных параллельных пятен под углом к осям.

В некоторых случаях в сдвойникованной области после травления поверхности кристалла были обнаружены группы фигур травления в виде так называемых отрицательных кристаллов ромбоэдрической формы разных размеров, расположенных также параллельно границе раздела двойникового кристалла (рис. 4).

Из наших наблюдений можно сделать следующие выводы:

1. При пластической деформации монокристаллов кальцита двойникованием часть поглощенной энергии распределяется равномерно во всем объеме деформированной части кристалла, а большая часть поглощенной энергии концентрируется на границах двойников.

2. Большая часть дислокаций генерируется в процессе пластической деформации и собирается главным образом на границах раздела двойникового кристалла, а также в деформированной части кристалла на линиях перемещения границы раздела, параллельно ей.

3. В одних случаях дислокации в деформированной части кристалла проявляются после травления в виде так называемых отрицательных кристаллов, в других случаях — в виде сплошных пятен травления, оси которых направлены параллельно границе раздела.

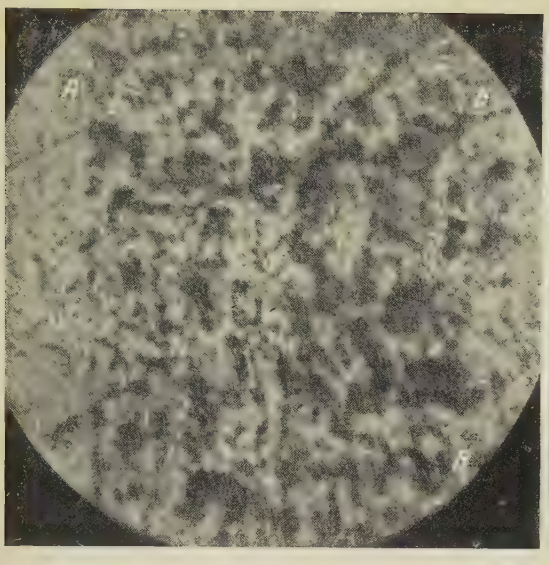


Рис. 1. Двойниковый кристалл кальцита протравлен в слабом растворе HCl. *АБВГ* — сдвойникованная часть кристалла. 135 ×

Рис. 2. Двойниковый кристалл кальцита протравлен в сильном растворе HCl. 200 ×

Рис. 3. Группа сплошных пятен травления в сдвойникованной части кристалла, оси которых направлены параллельно границе раздела. 200 ×

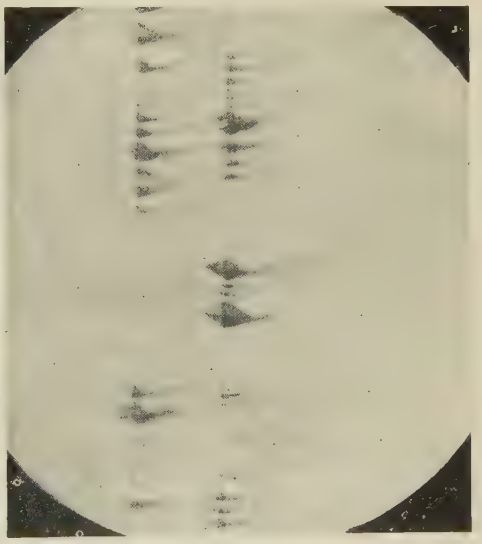


Рис. 4. Группы фигур травления в виде так называемых отрицательных кристаллов в сдвойникованной части кристалла. 660×

4. Перемещение границы раздела при пластической деформации двойникованием происходит не непрерывно, а дискретно, по схеме перемещение — пауза. Доказательством такого механизма перемещения границы раздела служат зафиксированный на рис. 3 и 4 ряд положений границы раздела в виде группы пятен травления, расположенных параллельно ей. Этот факт подтверждается также тем, что, как известно, двойникование сопровождается скачками скалывающего напряжения; на графике нагрузка — удлинение имеются пики, связанные с дискретностью двойникования.

Полученные следы границы раздела в виде ряда пятен фигур травления свидетельствуют о том, что во время паузы часть дислокаций закрепляется на временных «позициях» продвижения фронта границы и остаются там. Продолжающаяся деформация (двойникование) генерирует новые дислокации, которые частично перемещаются вместе с границей раздела, а частично закрепляются на промежуточных «позициях».

5. Два типа пятен — дискретные и сплошные возможно связаны с двумя типами дислокаций — простыми и спиральными.

6. Расстояние между фигурами травления составляет $\sim 10^{-4}$ см, что совпадает с величиной, приведенной в работе ([3]).

Харьковский институт
механизации сельского хозяйства

Поступило
6 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] M. Straumanis, Zs. Phys. Chem., **147**, 161 (1930). [2] Г. Б. Райс, Кристаллография, **3**, в. 1 (1958). [3] F. Vogel, W. Pfann, H. Corey, E. Thomas, Phys. Rev., **90**, 489 (1953). [4] J. Gilman, J. Metals, 8, № 8, 998 (1956). [5] F. Vogel, J. Metals, 8, № 8, 946 (1956). [6] J. Gilman, W. Jonston, J. Appl. Phys., **27**, № 9, 1018 (1956). [7] Р. И. Гарбер, ЖЭТФ, **17**, в. 1, 47 (1947).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

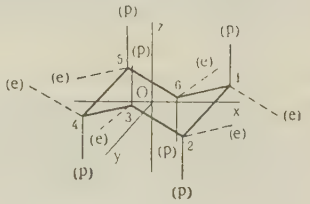
ХИМИЯ

М. И. БАТУЕВ, А. А. АХРЕМ, А. Д. МАТВЕЕВА и академик И. Н. НАЗАРОВ

ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИЙ ЦИС- И ТРАНС-2-МЕТИЛ-1-ЭТИЛЦИКЛОГЕКСАНОЛОВ

1. Исследования последних 10—15 лет показали ([1-6]), что циклогексан существует преимущественно в креслообразной форме, в которой он обладает минимумом энергии. Потенциальный барьер перехода креслообразной формы в ваннообразную оценивается от 5,6 ([5]) до 9—10 ккал/моль ([4]).

Кольрауш (1936 г.) и Хассель (1943 г.) первые подметили ([1]), что связи С — Н креслообразной формы циклогексана можно разбить на две группы: 1) параллельные оси *OZ* и 2) составляющие угол в $\pm 19{,}5°$ (109,5° — 90°) с плоскостью *OXY*. Связи первой группы принято теперь называть ([7]) осевыми (аксиальными) и обозначать буквой а, второй — экваториальными и обозначать буквой е. Углеродные атомы 1, 3, 5 и 2, 6, 4 лежат в двух параллельных *OXY* плоскостях с расстоянием в 0,5 Å между ними. В креслообразной форме циклогексана каждый экваториальный водородный атом находится на расстоянии ~2,5 Å от соседних двух осевых и двух экваториальных водородных атомов (1,2-взаимодействие). На том же, примерно, расстоянии находится каждый осевой водородный атом от водородных атомов двух соседних экваториальных связей С — Н (1,2-взаимодействие) и двух, находящихся по ту же сторону кольца, соседних осевых связей С — Н (1,3-взаимодействие). Указанное расстояние составляет приблизительно два ван-дер-ваальсовых радиуса водородного атома, поэтому силы отталкивания между рассмотренными водородными атомами невелики. Это способствует энергетической предпочтительности креслообразной формы перед ваннообразной, у которой указанные расстояния (~ 1,83 Å,) меньше суммы двух ван-дер-ваальсовых радиусов водородных атомов.

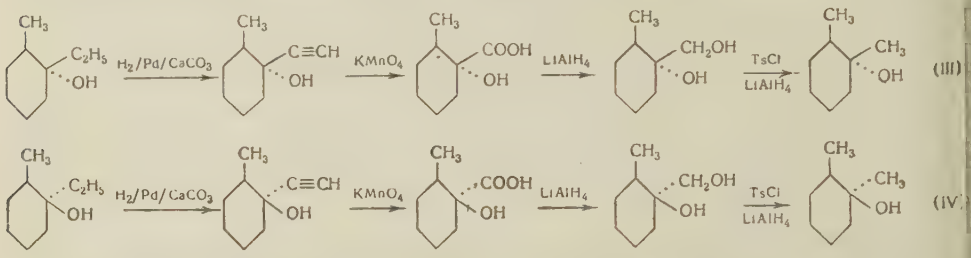


Все шесть осевых водородных атомов кольца могут переходить в экваториальные и наоборот, причем — без разрыва углерод — углеродных связей, путем конверсии*. Потенциальный барьер конверсионных превращений у циклогексана невелик. Однако уже в случае монозамещенных циклогексанов положение существенно меняется. Заместители с бóльшим ван-дер-ваальсовым радиусом, чем у водородного атома, испытывают существенные силы отталкивания в результате 1,2-, 1,3-взаимодействий, появляется уже энергетическая предпочтительность экваториального замещения: 1е у монозамещенных, 1е, 2е — у орто-дизамещенных циклогексанов и т. д. Эта предпочтительность была подтверждена Хасселем ([1]) экспериментально (электронографически), что позволило ему сформулировать правило: наиболее устойчивым изомером в ряду полизамещенных циклогексанов является изомер с наибольшим числом экваториальных заместителей. В связи с изложенным упомянем и другое общее правило (Бартон ([3])): в ряду полизамещенных

* Различные пространственные формы молекулы, которые могут превращаться друг в друга посредством лишь соответствующего вращения атомов без разрыва межатомных связей, называются конформациями.

циклогексанов в случае разных заместителей наиболее устойчивым является изомер с экваториальным положением большего заместителя.

2. В тридцатых годах Чиурдоглу ([8]) идентифицировал цис- и транс-изомеры ряда замещенных циклогексанов, в том числе цис- и транс-1,2-диметилциклогексанолы, однако это было им сделано без различения в них конформаций. Двумя из нас ([9]) были синтезированы цис- и транс-2-метил-1-этилциклогексанолы — (I) и (II)*. Они были охарактеризованы по их физическим химическим свойствам, а также сведены к известной паре ([8]) цис- и транс-1,2-диметил-циклогексанолов (III) и (IV) по схеме:



Однако химически невозможно точно выяснить конформации этих соединений. В настоящей работе этот вопрос исследуется методом комбинационного рассеяния света.

Спектры снимались в жидкой фазе на отечественном спектрографе ИСП-51 со средней камерой от возбуждающей синей линии 4358 Å ртутной лампы.** Цис-2-метил-1-этилциклогексанол, $\Delta\nu$ см$^{-1}$: 105(0), 122(0), 146(2), 175(1*) 194(0*) 210(0), 284(3), 322(3), 343(2), 379(4 ш дв), 415(0), 451(4), 471(1), 492(5), 537(2), 572(1), 605(1), 682(7*), 693(4*), 707(2*), 718(0), 740(0), 759(0), 779(2), 802(3), 822(2*), 836(4*), 862(4), 885(3), 905(1), 921(0), 937(4), 984(6*), 992 (2*), 1015(6), 1045(5), 1067(5), 1096(6), 1122 (1ш), 1153(6*) —1168(6*) полоска, 1230(1), 1263(6), 1308(2), 1345(3 ш дв), 1443(9**), 1466 (8**), 2650(1*), 2681(1*), 2713(1**), 2737(1**), 2852(6*), 2866(6*), 2886(3*), 2902(3*), 2915(3*), 2936(10*), 2945(10*), 2957(4*), 2974(4*), 3122(2), 3183 (2полоска), 3275 — 3576, (3 полоска), 3594(1), 3604(4), 3619(1), 3636(1).

Транс-2-метил-1-этилциклогексанол, $\Delta\nu$ см$^{-1}$: 84(0), 109(0), 121(0), 185(0), 212(0), 249(1), 280(1), 312(1), 365(0), 400(4) 434(5), 451(6*), 468(4*), 497(4), 525(0), 555(5), 586(4), 610(0), 634(1), 662(0), 683(6*), 693(8*), 705(3*), 807(3), 831(6), 865(5), 890(3), 913(3), 945(3*), 961(7*), 973(7*), 994(5), 1020(6), 1046(5), 1077(3*), 1091(7*ш), 1146(3**), 1171(7ш**), 1209(3*), 1223(3*), 1263(7**дв), 1292(3**), 1305(3**), 1339(5*), 1353(5*), 1445(9**), 1465(8**), 2652(1**), 2679(1**), 2731 (1*), 2772(1*), 2845(6**), 2863(6**), 2873(4**), 2892(4**), 2906(4**), 2927(10**), 2944(10**), 2957(4**), 2976(2*), 3088(3), 3157(3 ш, полоска), 3350—3574 (4 полоска), 3581(1), 3604(1*), 3619(4*) 3662(1).

Кроме того, были сняты 10% (по объему) растворы этих веществ в четыреххлористом углероде.

3. При исследовании полученных оптических данных мы будем опираться на следующие экспериментально обоснованные положения.

а) Как нами было установлено ([10,11]), влияние соседних атомов в молекуле (галоидов, кислорода, вторичных и третичных атомов углерода и т. д.) на связи С—Н и О—Н противоположно***: первые электронизируются (сокращается их межатомное расстояние, увеличивается энергия связи и колебательная частота), связи О—Н протонизируются (увеличивается межатомное

---

* Цис- и транс-изомеры определяются по положению алкильных радикалов, которые в исследуемом случае являются наибольшими заместителями.

** Обозначения при интенсивностях: ш—широкая линия, р — резкая линия, дв — двойная линия; звездочками обозначены линии, расположенные на фоне, общем с соседними линиями, обозначнными тем же числом звездочек.

*** В указанных работах нами были выяснены факторы, определяющие это противоположное влияние.

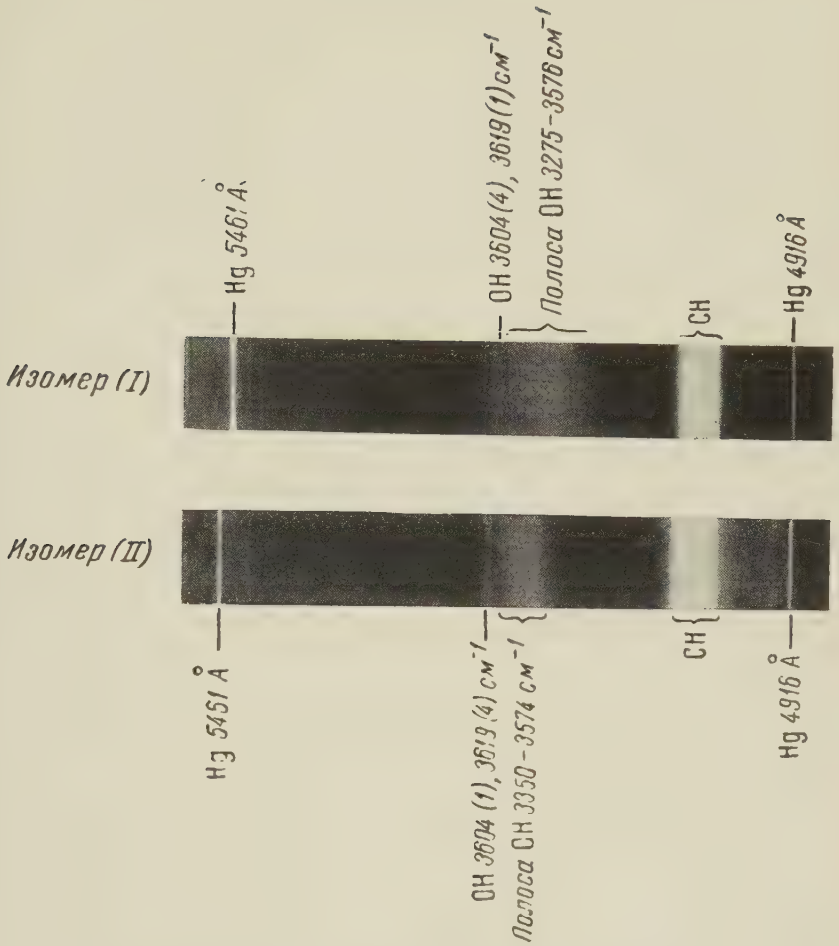


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света цис- и транс-2-метил-1-этилциклогексанолов в области гидроксильной группы

расстояние, уменьшается энергия связи, понижаются колебательные частоты):

		O—H ($см^{-1}$)	Высокочастотный край колебательных частот C—H ($см^{-1}$)
Бутиловый спирт	первичный	3632	2962
» »	вторичный	3622	2972
» »	третичный	3615	2978

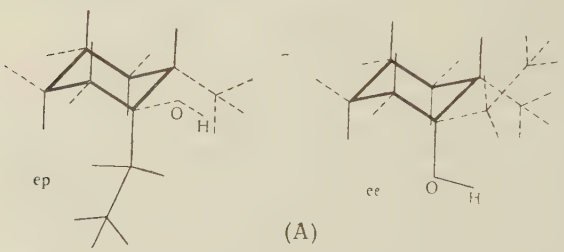
Направления изменений частот связей O—H и C—Cl, O—H и C—O и т. д. в соответствующих случаях также остаются противоположными.

б) Влияние кольца на частоты связей при кольце, как известно, особенно значительно в напряженных циклических системах, например, в циклопропане. В циклогексане оно спадает, но все же остается существенным. Об этом можно судить, например, по высокочастотному краю колебательных частот связей C—H метиленовых групп, который и у циклогексана значительно выше, чем у нормальных парафинов: *н*-парафины-2908, циклопропан-3080, циклопентан-2969, циклогексан-2941 $см^{-1}$ ([10], [12], [13]). Кольцо оказывает влияние и на связи C — O, C — D, C — Cl и др. В настоящее время вообще считается экспериментально (методом инфракрасной спектроскопии) обоснованным, что колебательная частота указанных связей более высокая в экваториальном их положении, чем в осевом ([3], [14-18]). в) В соответствии с изложенным в пунктах а) и б) можно сделать вывод, что экваториальный гидроксил должен быть более протонизирован, чем осевой гидроксил (т. е. иметь меньшие частоту и энергию связи, большее межатомное расстояние). г) Пульсирующая частота транс-орто-замещенных циклогексанов (а также циклопентанов, циклобутанов), как правило, выше, чем у соответствующих цис-орто-замещенных ([12],[13]). Согласно изложенному выше эти данные для транс-изомеров относятся к конформациям ее, данные для цис-изомеров — к конформациям ер.

4. В жидкой фазе цис- и транс-2-метил-1-этилциклогексанолы (I) и (II) образуют межмолекулярную водородную связь. Ярким проявлением ее в спектрах является размытие частоты гидроксильной группы в полосу в длинноволновую сторону спектра особенно значительное у I, что указывает, по-видимому, на более кислотный характер этого гидроксила (см. рис. 1 и приведенные выше частоты спектров). С высокочастотной стороны этих полосок наблюдается уширенная линия, представляющая собой совокупность близко друг к другу расположенных частот. В спектрах растворов этих веществ размытые полоски исчезают, так как межмолекулярные водородные связи в этих растворах разрываются; линии с высокочастотной стороны полосок сохраняются; они принадлежат мономерам (в жидкой фазе не все молекулы I и II изомеров включены в водородную связь). В спектре изомера I наиболее интенсивная из этих линий — 3604, у II—3619 $см^{-1}$. Присутствие каждой из упомянутых двух частот с ослабленной интенсивностью в спектре другого изомера указывает или на небольшую примесь эпимера или же на состояние определенного подвижного равновесия, в котором находятся эти эпимеры. Другие примыкающие к этим линиям частоты представляют собой или следы вращательно-колебательных спектров (см. ниже), или же следы других конформаций, в незначительном количестве присутствующих в смеси. Так как частоты O — H, в противоположность частотам связей C — O, C — Cl, C — D и др., должны быть более высокие у осевых гидроксилов, чем у экваториальных (см. выше), то у изомера I с частотой гидроксильной группы 3604 $см^{-1}$ связь C — OH является экваториальной, у изомера II с частотой гидроксильной группы 3619 $см^{-1}$— осевой.

5. Пульсирующая частота в спектрах эпимеров I и II, как в жидком их состоянии, так и в растворах, также не единичная, а утроенная. Наиболее интенсивная частота у изомера I 682 $см^{-1}$, у изомера II 693 $см^{-1}$. Согласно приведенным выше данным, вторая частота относится к транс-изомеру, первая — к цис-изомеру. В спектре растворов эти частоты сохраняются.

Каждая из них с ослабленной интенсивностью находится в спектре другого вещества — аналогично соответствующим частотам гидроксильной группы по тем же причинам (см. выше). Присутствие в спектрах обоих изомеров слабой частоты 705 $см^{-1}$ указывает на вероятную примесь в незначительном количестве других конформаций. Так как у I, являющегося цис-изомером, как мы видели, связь С — ОН экваториальная, а у II, являющегося транс-изомером — осевая, то, следовательно, первый изомер является эпимером ер, второй—эпимером ее (точнее— это их преимущественные конформации; имеются по-видимому примеси и других):



(А)

6. Это подтверждается (в согласии со сказанным выше в пункте б) также и данными о частотах связей С — О: в спектре изомера I система частот в области, относящейся к колебаниям связи С — О, сдвинута в коротковолновую сторону сравнительно со спектром изомера II:

II 961(7*), 973(7*), 994 (5), 1020 (6), 1046 (5)

I 984 (6), 1015 (6), 1045 (5), 1067 (5)

7. В изомерах I и II составные части молекул (этильный и метильный радикалы, гидроксил) обладают свободой вращения вокруг единичных связей; в образованном водородной связью комплексе его части могут вращаться по связям С — О (внутри комплексов). Это вращательное (свободное или ограниченное) движение отдельных частей молекулы и комплекса является, повидимому, источником конверсионных превращений в рассмотренных соединениях и появления в смеси кроме обнаруженных основных конформаций, в незначительных количествах и других, в том числе неустойчивых, ваннообразных с пульсирующей частотой, по-видимому, выше 802 $см^{-1}$ [19].

Институт горючих ископаемых,
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] K. Kohlrausch, A. Reitz, A. Stockmair Zs. f. phys. Chem., B 32, 229 (1936); O. Hassel, Quart. Rev., 7, 221 (1953). [2] H. D. Orloff, Chem. Rev., 54, 347 (1954). [3] D. H. Barton, R. C. Cookson, Quart. Rev., 10, 44 (1956). [4] W. Klyne, The Conformations of Six-Membered Ring Systems, Progress in Stereochemistry, London, 1954, p. 36—89. [5] C. W. Beckett, K. S. Pitzer, R. Spitzer, J. Am. Chem. Soc., 69, 2488 (1947). [6] И. Н. Назаров, Л. Д. Бергельсон, Усп. хим., 26, 3 (1957). [7] D. H. Barton, O. Hassel, K. S. Pitzer, V. Prelog, Nature, 172, 1096 (1953). [8] G. Chiurdoglu, Bull. Soc. Chim. Belg., 47, 241 (1938). [9] Н. И. Назаров, А. А. Ахрем, А. В. Камерницкий, ЖОХ, 27 (1957). [10] М. И. Батуев, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 1329; ЖОХ, 26, 1888 (1956); 27, 876 (1957); М. И. Батуев, А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, А. Д. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 1070; 1956, 1243. [11] М. И. Батуев, А. Д. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 448. [12] К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИЛ, 1952. [13] Г. С. Ландсберг, П. А. Бажулин, М. М. Сущинский, Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводородов, Изд. АН СССР, 1956. [14] R. Jones, P. Humphries, F. Herling, K. Dobriner, J. Am. Chem. Soc., 73, 3215 (1951); A. Cole, R. Jones, K. Dobriner, J. Am. Chem. Soc., 74, 5571 (1952); A. Fürst, H. Kuhn, R. Scotoni, H. Günthard, Helv. Chim. Acta, 35, 951 (1952). [15] J. Page, J. Chem. Soc., 1955, 2017. [16] A. Cole, J. Chem. Soc., 1952, 4969; A. Aebi, D. Barton, A. Burgstahler, A. Lindsey, J. Chem. Soc., 1954, 4659. [17] E. Corey, R. Sneen et al., Chem. and Ind., 1294 (1954). [18] R. N. Jones, D. Ramsay, F. Herling, K. Dobriner, J. Am. Chem. Soc., 74, 2828 (1952). [19] М. И. Батуев, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 2.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ХИМИЯ

Академик В. А. КАРГИН и Г. С. МАРКОВА

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННОСТИ, ВОЗНИКАЮЩЕЙ В ПОЛИМЕРАХ ПРИ ИХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЛИ ОРИЕНТАЦИИ ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ

Строение цепных полимерных молекул, состоящих из одинаковых более или менее регулярно расположенных молекулярных группировок, выделяет полимерные системы в особую группу. В отличие от низкомолекулярных соединений, для которых основным источником порядка является пространственное расположение атомных группировок исследуемого вещества, для полимерных систем высокая степень упорядоченности, по-видимому, может быть следствием и взаимного расположения цепных полимерных молекул. Вследствие этого для полимерных веществ порядок может быть достигнут не только в процессе кристаллизации полимера, но и при взаимной ориентации цепных молекул, независимо от того, происходят ли при этом процессы кристаллизации или кристаллизация отсутствует. Если рассматривать сте-

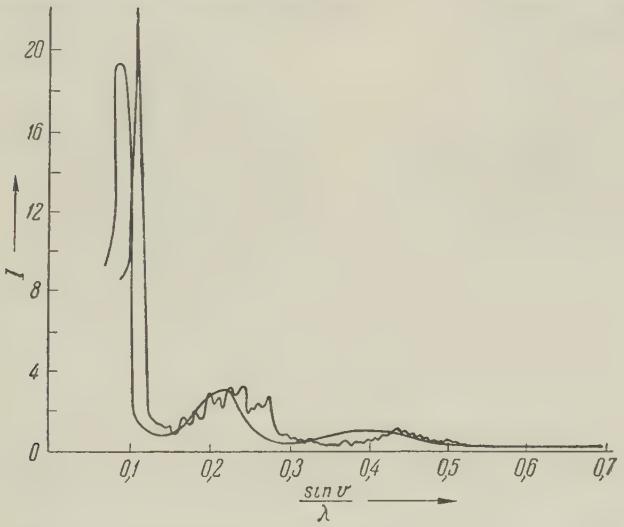


Рис. 1. Кривые распределения интенсивности по углам для кристаллического и аморфного политрифторхлорэтилена

пень кристалличности полимера, исходя только из геометрии упорядоченности, имеющейся в образце, не разделяя элементы порядка, то можно совершить, к сожалению, до сих пор распространенную ошибку, когда четкие картины рассеяния, полученные для ряда растительных волокон, были объяснены рядом авторов обязательно кристаллическим состоянием полимера. По нашему мнению, необходимо разграничивать элементы упорядоченности, создаваемые взаимным расположением цепей, и порядок, возникающий при кристаллизации. Это можно проверить двумя путями: исследуя кристаллизующиеся полимеры прямыми структурными методами при температурах выше и ниже температур плавления кристаллических полимеров или рас-

сматривая структуру высокоориентированных образцов, сохраняя неизменной ориентацию исследуемого полимера при его плавлении и кристаллизации.

Исследование кристаллических полимеров при температурах выше и ниже температур плавления их кристаллов было проведено нами совместно с Ермолиной на примере терилена и политрифторхлорэтилена. В этом исследовании электронографическим методом было показано, что интерференционные картины, полученные от образцов при температурах выше и ниже температур плавления их кристаллов, имеют между собой много общего. Совпадение основных максимумов на кривых распределения интенсивности когерентного рассеяния по углам для обоих полимеров дает возможность считать, что исследованные нами полимеры и в аморфном состоянии являются упорядоченными системами. Действительно, при построении кривых радиального распределения нами было обнаружено, что первые максимумы на кривых соответствуют расстояниям между атомами в молекуле полимера и являются следствием регулярного строения цепных молекул. Последние максимумы для обоих исследуемых полимеров соответствовали взаимному расположению молекул полимера (рис. 1 и 2).

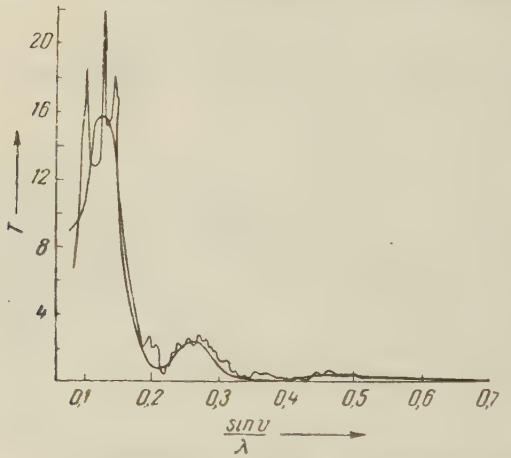


Рис. 2. Кривые распределения интенсивности по углам для кристаллического и аморфного терилена

Таким образом, на двух исследованных полимерах нами было отмечено, что их упорядоченность в аморфном состоянии близка к таковой для кристаллического состояния, отличаясь в последнем случае лишь дополнительными элементами порядка. Очевидно, что возникновение упорядоченности во взаимном расположении цепей в полимере происходит уже в аморфном состоянии. В процессе кристаллизации возникают дополнительные связи без существенного изменения порядка в расположении цепей полимера.

Значительно труднее осуществить эксперимент по сравнительному структурному исследованию ориентированных полимеров, находящихся в аморфном и кристаллическом состояниях, но сохраняющих при этом одну степень ориентации. В этом случае необходимо предотвратить течение полимера при высоких температурах путем создания редкой, но устойчивой структурной сетки, ориентировать полимер при сравнительно низкой температуре, при которой полимер обладает сравнительно высокой разрывной прочностью, что даст возможность приложить большое усилие для ориентации полимерных цепей. Затем ориентированный образец должен быть закреплен и нагрет до температуры плавления кристаллов без разрыва образца под влиянием возникающих в нем напряжений.

Данное исследование было посвящено сравнительному исследованию порядка, возникающего в полимерах в процессе ориентации молекулярных цепей. При постановке работы мы были заинтересованы в том, чтобы найти такие условия, при которых на одном и том же полимере можно было сохранить неизменной ориентацию полимерных цепей при изменении фазового состояния полимера.

Экспериментальная часть

Сравнение элементов порядка, возникающих при кристаллизации полимера и при ориентации молекулярных цепей, было проведено нами на примере полиэтилена и гуттаперчи прямыми структурными методами. Рент-

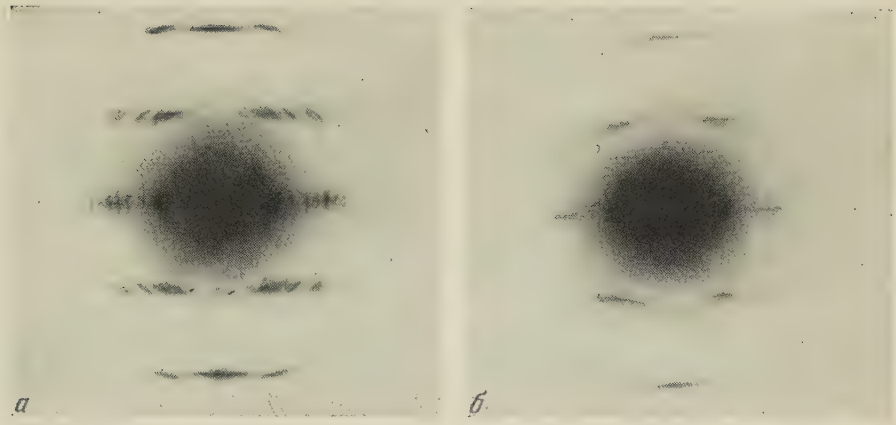


Рис. 3. Электронограммы ориентированного образца полиэтилена: *а* — до облучения; *б* — после облучения

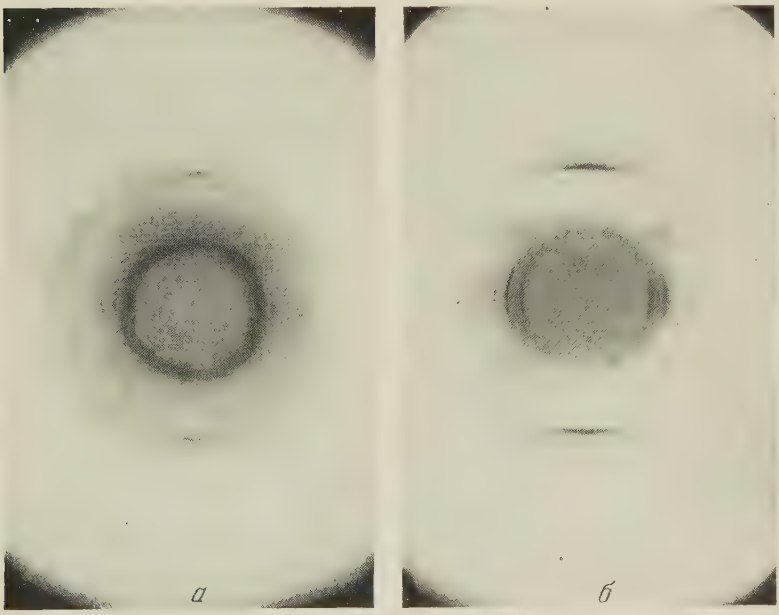


Рис. 4. Электронограммы ориентированного образца вулканизованной гуттаперчи: *а*— при 20°; *б* — при 70°

генограммы получены на медном K_α-излучении при 38 кв и 14 ма; электронограммы получены на электронографе ЭМ-4 при 40 кв.

Пленки полиэтилена низкого давления толщиной в 100—150 μ получены горячим прессованием. Полоски шириной не более 3 мм предельно растягивались и облучались быстрыми электронами при помощи линейного ускорителя 200 кв и силе тока 20 μа. Пленки полиэтилена толщиной 0,01—0,05 μ получены из горячего ксилольного раствора на поверхности горячего глицерина, растянуты на специальных рамках и облучены быстрыми электронами в вакууме с помощью также линейного ускорителя или непосредственно в электронографе.

Необходимая доза облучения контролировалась путем одновременного облучения нерастянутых и растянутых образцов до полной аморфизации нерастянутых пленок полиэтилена. Нами было установлено, что в процессе облучения нерастянутых пленок полиэтилена или растянутых пленок, концы которых не были закреплены при облучении, происходит разрушение кристаллов и протекают необратимые процессы аморфизации полимера. При облучении растянутых образцов с фиксированной степенью растяжения интерференционные картины характеризуются сохранением ряда рефлексов. На рис. 3 приведены электронограммы, полученные для растянутых пленок полиэтилена исходных и облученных быстрыми электронами. Установлено сходство интерференционных картин по ряду рефлексов для образцов полиэтилена, находящегося в кристаллическом и аморфном состояниях. Таким образом, найдена возможность разделения рефлексов интерференционной картины, возникающих как результат ориентации полимерных цепей, и выяснено, какая доля этой картины обусловлена простой одноосной ориентацией цепных молекул полимера и какая — возникновением более строгого порядка при кристаллизации.

Далее нами были проведены опыты с образцами гуттаперчи. Тонкие пленки гуттаперчи (толщиной 0,02—0,05 μ) были получены из раствора в бензин-бензольной смеси на поверхности воды. Пленки вылавливались на специальные рамки и вулканизовались при комнатной температуре в парах полухлористой серы в течение 2—5 мин. для создания редкой, но устойчивой сетки, препятствующей течению полимерных цепей при высокой температуре.

Затем пленки были растянуты на ~150%, перенесены на диафрагмы с коллоксилиновой подложкой и нагреты непосредственно в электронографе до температур, превышающих температуру плавления кристаллов. На рис. 4 приведены электронограммы, полученные от растянутых вулканизованных пленок гуттаперчи при 20 и 70°. Интерференционные картины от расплавленных образцов гуттаперчи сохраняют ряд рефлексов. Эта интерференционная картина является следствием ориентации цепных молекул гуттаперчи.

На основании полученного экспериментального материала, по нашему мнению, достаточно надежно показано, что взаимная упорядоченность полимерных молекул может возникнуть уже в аморфном состоянии полимера. Это упорядоченное состояние является, по-видимому, необходимым, хотя и недостаточным условием для последующей кристаллизации.

Кроме того, полученный экспериментальный материал подтверждает возможность разделения порядка, возникающего в полимере при ориентации полимерных молекул и при кристаллизации. При кристаллизации полимеров возникает дополнительный порядок в системе, но доля его невелика по сравнению с упорядоченностью в ориентированных образцах.

Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступило
15 VII 1957

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ХИМИЯ

А. Л. ЛИБЕРМАН, Т. В. ВАСИНА и академик Б. А. КАЗАНСКИЙ

ЦИКЛИЗАЦИЯ 3-ЭТИЛПЕНТАНА В ЭТИЛЦИКЛОПЕНТАН

За последнее время нами было опубликовано несколько работ, в которых сообщалось, что парафиновые углеводороды могут циклизоваться в присутствии платины с образованием пятичленного кольца. Вначале это было показано ([1], [2]) с помощью спектров комбинационного рассеяния на примере *н*-гептана, *н*-октана и изооктана (2, 2, 4-триметилпентана). В дальнейшем циклизация изооктана была изучена более детально ([3]): контакту с катализатором было подвергнуто достаточно большое количество углеводорода, чтобы осуществить точную разгонку на эффективной колонке. В результате разгонки был выделен продукт циклизации изооктана — 1,1,3-триметилциклопентан — в индивидуальном виде. Таким путем была вполне надежно доказана возможность прямого образования циклопентанов из парафинов.

Нам казалось важным исследовать для сравнения какой-либо другой углеводород, не столь сильно разветвленный, как изооктан. При этом, конечно, было желательно, чтобы и этот углеводород давал, подобно изооктану, только один продукт циклизации, кипящий достаточно далеко от исходного углеводорода. Это снова позволило бы выделить продукт циклизации в индивидуальном виде.

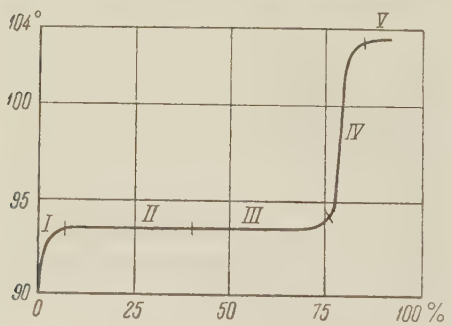
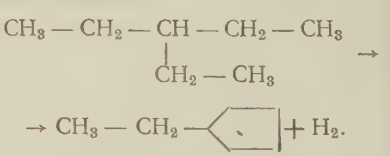


Рис. 1. Кривая разгонки катализата

В качестве такого объекта был избран 3-этилпентан, имеющий лишь одну боковую цепь и способный при циклизации давать единственный продукт реакции — этилциклопентан:



Разница между температурами кипения этих двух углеводородов равняется 10°, а следовательно, их разделение на эффективной колонке не составляет большого труда.

Исходный углеводород пропускался над катализатором однократно при 310° и объемной скорости 0,19—0,22 час$^{-1}$. Над одним образцом катализатора было пропущено пять порций углеводорода общим количеством 215,7 г, причем катализаты от каждой порции собирались отдельно. Ввиду ограниченного количества углеводорода, имевшегося в нашем распоряжении, последние две порции представляли собою непрореагировавший 2-этилпентан, выделенный из первых трех катализатов перегонкой на колонке.

Анализ катализатов показал, что в них содержалось 1,2—1,9% олефинов и 0,4—0,7% ароматических углеводородов. После удаления этих продуктов реакции с помощью хроматографии в катализатах по константам можно было определить содержание этилциклопентана (12,5—5,7%), убывавшее от опыта к опыту.

Разгонкой соединенного дезароматизированного катализата удалось выделить индивидуальный этилциклопентан, как видно из кривой разгонки, приведенной на рис. 1. Константы фракции V этой разгонки практически не отличаются от констант этилциклопентана.

Экспериментальная часть

3-Этилпентан был получен из этилмагнийбромида и углекислоты через триэтилкарбинол и 3-этилпентен-2 по ранее разработанному нами способу ([4]):

$$3C_2H_5MgBr + CO_2 \xrightarrow{H_2O} (C_2H_5)_3COH \xrightarrow{-H_2O} \rightarrow C_2H_5C(C_2H_5)=CHCH_3 \xrightarrow{H_2} C_2H_5CH(C_2H_5)C_2H_5$$

После тщательной очистки перегонкой на колонке эффективностью 100 т. т. и хроматографированием на силикагеле 3-этилпентан имел следующие константы: т. кип. 93,4°/760 мм, n_D^{20} 1,3934, d_4^{20} 0,6982, что практически не отличается от констант этого углеводорода по наиболее надежным литературным данным ([5]): т. кип. 93,475°/760 мм, n_D^{20} 1,39339, d_4^{20} 0,69816.

В качестве катализатора, как и в предыдущих работах, служил платинированный уголь (20% Pt), приготовленный по Зелинскому. Этот препарат катализатора при 300° и объемной скорости 0,9—1,0 превращал циклогексан в бензол на 87—92%.

Над 50 мл такого катализатора при 310° и объемной скорости пропускания 0,19—0,22 $час^{-1}$ в течение трех дней было пропущено три порции 3-этилпентана. Всего было пропущено 129,9 г углеводорода и собрано три катализата, выходы и свойства которых сведены в табл. 1 (опыты 1—3). После определения констант и бромных чисел катализаты подвергались хроматографированию на силикагеле для отделения олефинов и ароматики. Свойства катализатов после хроматографирования также сведены в табл. 1. Содержание непредельных находилось по бромному числу, содержание ароматики — по разности между показателями преломления катализата до и после хроматографирования (с поправкой на непредельные), что для таких малых концентраций этих углеводородов является, по-видимому, наиболее точным методом. Выход циклопентанов также устанавливался рефрактометрически на основании аддитивности показателей преломления парафиновых и нафтеновых углеводородов в бинарных смесях.

Таблица 1

Выход и свойства продуктов циклизации 3-этилпентана

№ опыта	Пропущено 3-этилпентана в г	Катализаты и их свойства					Свойства катилизатов после хроматографирования			Содержание этилциклопентана в %
		вес в г	n_D^{20}	d_4^{20}	непредельные в %	ароматические в %	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилиновая точка в °С	
1	34,7	31,7	1,3973	0,7077	1,2	0,7	1,3967	0,7066	62,6	12,5
2	34,7	32,1	1,3971	0,7070	1,7	0,7	1,3964	0,7057	63,0	11,4
3	50,5	—	1,3960	0,7041	1,9	0,4	1,3956	0,7042	63,8	8,3
4	59,0	56,4	1,3958	—	—	—	1,3950	0,7024	—	6,1
5	36,8	35,1	1,3954	—	—	—	1,3949	—	—	5,7

Соединенный хроматографированный катализат (89,4 г) был подвергнут перегонке на колонке эффективностью 100 т.т. После небольшой головной фракции (т. кип. 80,7—93,2°/760 мм, n_D^{20} 1,3925, d_4^{20} 0,6977, анилино-

вая точка 64,4°, вес 5,6 г) было собрано 86 мл (59 г) вещества с n_D^{20} 1,3932. Эта фракция была пропущена над тем же катализатором (см. табл. 1, опыт 4), а катализат после хроматографирования и определения констант присоединен к остатку от предыдущей разгонки на колонке. Вновь отогнанная фракция 3-этилпентана, весившая 36,8 г, была опять в прежних условиях пропущена над тем же катализатором (см. табл. 1, опыт 5) и после хроматографирования и определения констант присоединена к остатку от предыдущей разгонки. Полученный таким путем концентрат, весивший 63,3 г, был тщательно разогнан на той же колонке. Результаты этой разгонки даны на рис. 1 и в табл. 2.

Таблица 2

Результаты разгонки катализата

№ фракции	Пределы кипения в °С при 760 мм	Выход фракций		n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание циклопентановых углеводородов в %	
		в г	в %			на фракцию	на дезароматизированный катализат
I	90,6—93,3	4,2	6,5	1,3925	0,6977	10—15	0,6—0,9
II	93,3—93,5	24,1	37,3	1,3934	—	—	—
III	93,5—94,1	17,5	27,1	1,3934	—	—	—
IV	94,1—103,35	6,2	9,5	1,4055	0,7299	51	4,7
V	103,35—103,5	4,9	7,5	1,4196	0,7657	99	7,4
Остаток	—	7,7	11,9	1,4195	—	99	11,8
Итого		6,46					

Как видно из табл. 2, фракция V имеет константы, очень близкие к наиболее надежным данным для этилциклопентана ([5]): т. кип. 103,466°/760 мм; n_D^{20} 1,41951, d_4^{20} 0,76647.

Институт органической химии им. Н. Д. Зеленского
Академии наук СССР

Поступило
13 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, Т. Ф. Буланова, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, ДАН, **95**, 77 (1954). [2] Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, ДАН, **95**, 281 (1954). [3] А. Л. Либерман, Т. В. Лапшина, Б. А. Казанский, ДАН, **105**, 727 (1955). [4] А. Л. Либерман, Т. В. Лапшина, В. А. Казанский, ЖОХ, **26**, 46 (1956). [5] F. D. Rossini et al., Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburgh, 1953.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

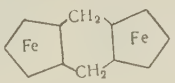
ХИМИЯ

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Л. А. КАЗИЦЫНА, Б. В. ЛОКШИН и И. И. КРИЦКАЯ

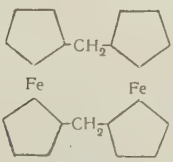
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ФЕРРОЦЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПО ИНФРАКРАСНЫМ СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

До настоящего времени было опубликовано несколько сообщений об инфракрасных спектрах ферроцена и его производных ([1-8]). По-видимому, мы располагаем наибольшей серией инфракрасных спектров веществ этого ряда, описанных одним из нас с сотр. ([9-16]). Сопоставление этих данных позволяет нам прийти к выводам, которые и составляют предмет настоящего сообщения, о соответствии инфракрасных спектров производных ферроцена некоторым чертам их строения. Эти выводы явились для нас важным средством для установления строения гомологов ферроцена, полученных прямым алкилированием ферроцена посредством реакции Фриделя — Крафтса. Кроме того, они позволили уточнить структуру полученных одним из нас с Крицкой ([16]) продуктов конденсации формальдегида и других альдегидов с ферроценом, содержащих два ферроценовых кольца, связанных двумя метиленовыми (соответственно бензилиденовыми) группами.

К настоящему времени одним из нас и Э. Г. Переваловой с сотр. ([17]) разработаны два химических метода установления положения заместителей в производных ферроцена, каждый из которых имеет свои ограничения. Первый (каталитическое гидрирование в жестких условиях) приводит к соответствующим производным циклопентана. Второй (бромирование) приводит к образованию пентабромциклопентана в случае тех ферроценовых производных, которые имеют одно незамещенное циклопентадиенильное кольцо. Этот последний метод идентичен по области его применения с обоснованным здесь методом установления той же черты строения на основании инфракрасных спектров, и в данной работе устанавливается соответствие обоих методов. Так, продукты конденсации ферроцена с формальдегидом (и другими альдегидами) на основании применения обоих методов оказываются имеющими незамещенные циклопентадиенильные кольца и, следовательно, структуру, выраженную формулой I, а не изомерную II.



I

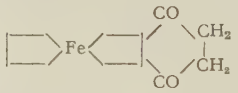
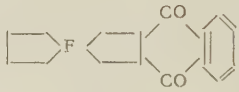
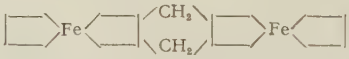
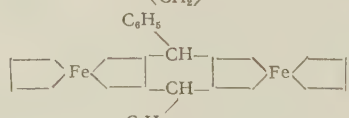
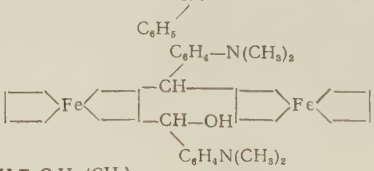


II

Инфракрасные спектры ферроценовых соединений, как это показали Липпинхот и Нелсон ([3]), отличаются простотой вследствие высокой симмет-

рии молекулы, и дополнительно к С — Н-валентным колебаниям в облас 3000—3100 $см^{-1}$ имеется только четыре достаточно интенсивные полос частоты при 811 и 1001 $см^{-1}$ в ферроцене возникают в результате С —

Таблица 1

№№ п.п.		ν, $см^{-1}$	Источник
1	$C_5H_5FeC_5H_5$	1004; 1110	—
2	$C_5H_5FeC_5H_4CH_3$	1004; 1109	(9)
3	$C_5H_5FeC_5H_4CH(CH_3)_2$	1003; 1107	(9)
4	$C_5H_5FeC_5H_4C(CH_3)_3$	1000; 1106	(9)
5	$C_5H_5FeC_5H_4C_6H_4CH_3$	1001; 1107	(10)
6	$C_5H_5FeC_5H_4COCH_3$	1005; 1105	(11)
7	$C_5H_5FeC_5H_4COOH$	1006; 1108	(11)
8	$C_5H_5FeC_5H_4COOCH_3$	1005; 1108	(11)
9	$C_5H_5FeC_5H_4(CH_2)_3COOH$	1002; 1104	(20)
10	$C_5H_5FeC_5H_4CO(CH_2)_2COOH$	1006; 1106	(20)
11	$C_5H_5FeC_5H_4CO(CH_2)_2COOCH_3$	1000; 1105	(20)
12	$C_5H_5FeC_5H_4NHCOCH_3$	1001; 1104	(12)
13	$C_5H_5FeC_5H_4COC_6H_4COOH$	1005; 1105	(13)
14	$C_5H_5FeC_5H_4COC_6H_4COOCH_3$	1000—1007; 1104	(13)
15	$C_5H_5FeC_5H_4C_6H_4NO_2$	1000; 1106	(10)
16	$C_5H_5FeC_5H_4C(CH_3)=CH_2$	1002; 1104	—
17	$CH_3C_5H_4FeC_5H_4CH_3$	—	(14)
18	$C_2H_5C_5H_4FeC_5H_4C_2H_5$	—	(15)
19	$CH_2OHC_5H_4FeC_5H_4CH_2OH$	—	(14)
20	$CH_3C_6H_4C_5H_4FeC_5H_4C_6H_4CH_3$	—	—
21	$CH_3COOC_6H_4FeC_5H_4COOCH_3$	—	(11)
22	$CH_3COC_5H_4FeC_5H_4COOCH_3$	—	(16)
23	$C_3H_7COC_5H_4FeC_5H_4COOCH_3$	—	(18)
24		999; 1104	(13)
25		1003; 1107	(20)
26		1005; 1104	(16)
27		1004; 1106	(16)
28		999; 1105	—
29	$C_5H_5FeC_5H_3(CH_3)_2$	1004; 1107	(9)
30	$C_5H_5FeC_5H_3(C_2H_5)_2$	998; 1107	(9)
31	$C_5H_5FeC_5H_3(C_2H_5)_2$	998; 1107	(9)
32	$C_5H_5FeC_5H_3(CH(CH_3)_2)_2$	1002; 1107	
	$C_5H_5FeC_5H_3(C(CH_3)_3)_2$	1000; 1107	

деформационных колебаний, частота 1108 $см^{-1}$ является антисимметричны колебанием кольца, и частота 1411 $см^{-1}$ представляет антисимметричн валентное колебание связи С — С. Наиболее интенсивные полосы из ук занных отвечают частотам при 1002 и 1108 $см^{-1}$. Они и были выбраны нам в качестве критерия определения положения заместителей в ферроценов соединениях.

Спектры снимались на однолучевом и.-к. спектрометре ИКС-II с записью на бумажную ленту с помощью электронного потенциометра ЭПП-09. Твердые препараты снимались в виде пасты в вазелиновом масле, жидкие — в чистом виде при толщине слоя 0,05 мм.

Мы сняли спектры ферроцена и 15 монозамещенных ферроценов с заместителями самого различного строения (табл. 1, №№ 1—16).

Нами сняты также спектры 7 дизамещенных ферроценовых соединений, заместители в которых находились заведомо в различных кольцах, что было ранее доказано химически (табл. 1, №№ 17—23). В спектрах этих соединений частоты 1002 и 1107 $см^{-1}$ обнаружены не были.

В спектрах соединений 24—28 (табл. 1) были найдены интенсивные полосы с частотами 1002 и 1107 $см^{-1}$, что указывало на наличие свободного циклопентадиенильного кольца.

Для соединений 26, 27 и 28 наличие свободного циклопентадиенильного кольца было подтверждено и химически реакцией бромирования.

При действии избытка брома в четыреххлористом углероде при температуре кипения последнего на все три указанных вещества нами был выделен пентабромциклопентан с т. пл. 83—101° (смесь стереоизомеров) ([17]). Для продукта конденсации ферроцена с формальдегидом выход пентабромциклопентана составлял 43% теоретического в расчете на два незамещенных циклопентадиенильных кольца в молекуле. Продукты конденсации с ароматическими альдегидами (27, 28) в тех же условиях разлагались труднее,и получался лишь небольшой выход пентабромциклопентана. Следует отметить также, что для соединения 28 (т. пл. 257°) наряду с прочими характерными частотами найдена также частота 1350 $см^{-1}$, характерная для деформационных колебаний гидроксильной группы, что подтверждает предполагавшуюся для него незамкнутую структуру.

Дизамещенные ферроцены (29—33) (табл. 1) содержат в своих спектрах частоты 1002 и 1107 $см^{-1}$, что можно считать доказательством наличия свободного циклопентадиенильного кольца.

Имеющиеся в литературе инфракрасные спектры 1,2-ферроцендикарбоновой кислоты, ее эфира и ангидрида также имеют частоты 1000—1002 и 1102—1116 $см^{-1}$ ([7]).

Сравнение двух изомерных этилферроценов, замещенных в одном кольце (n_D^{20} 1,5820 и n_D^{20} 1,5847) показало, что их спектры аналогичны, за исключением частоты 1277 $см^{-1}$, которая проявляется только в одном из этих соединений. Работа по определению двузамещенных в одном кольце изомеров продолжается.

Таблица 2

№№ в табл. 1	ν карбонильной группы, $см^{-1}$	№№ в табл. 1	ν карбонильной группы, $см^{-1}$
6	1660	22	1657
10	1660	23	1661
11	1670	24	1678
13	1650	25	1657
14	1650		

Для ферроценовых соединений, содержащих карбонильную группу, сопряженную с ферроценовым кольцом, прослежено значение частот группы C = O (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что частота кетонного C=O находится в области 1650—1678 $см^{-1}$, что указывает на значительный сдвиг частоты C = O по отношению к соответствующим алифатическим карбонильным соединениям и может быть объяснено сопряжением карбонила с циклопентадиенильным кольцом. Это яв-

ление аналогично сдвигу частоты карбонила с 1710 $см^{-1}$ в ацетоне до 1685 $см^{-1}$ в ацетофеноне ([19]) за счет сопряжения с ароматическим кольцом.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
26 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] G. Wilkinson, P. L. Pauson, F. A. Cotton, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1970 (1954). [2] G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., **74**, 6146 (1952). [3] E. R. Lippincott, R. D. Nelson, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4990 (1955); J. Chem. Phys., **21**, 1307 (1953). [4] L. Kaplan, W. L. Kester, J. J. Katz, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5531 (1952). [5] P. L. Pauson, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2187 (1954). [6] G. Wilkinson, J. M. Birmingam, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4281 (1954). [7] J. H. Richards, T. S. Curphey, Chem. and Ind., **48**, 1456 (1956). [8] P. L. Pauson, G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2024 (1954); P. L. Pauson, Quart. Rev. London Chem. Soc., **9**, 391 (1955). [9] А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, ДАН, **114**, № 4 (1957). [10] А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, ДАН, **99**, 539 (1954). [11] А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, О. А. Несмеянова, ДАН, **97**, 459 (1954). [12] А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, Л. С. Шиловцева, ДАН, **102**, 535 (1955). [13] А. Н. Несмеянов, Н. А. Волькенау, В. Д. Вильчевская, ДАН, **111**, 362 (1956). [14] А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, З. А. Бейноравичуте, ДАН, **112**, 439 (1957). [15] А. Н. Несмеянов, Н. А. Волькенау, ДАН, **107**, 262 (1056). [16] А. Н. Несмеянов, И. И. Крицкая, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 253. [17] А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 739. [18] А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, ДАН, **115**, № 3 (1957). [19] L. J. Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, London — New-York, 1954, p. 114. [20] А. Н. Несмеянов, Н. А. Волькенау, В. Д. Вильчевская, ДАН, **118**, № 1 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. М. КЕССЛЕР и А. И. ГОРБАНЕВ

ОБ ОТКЛОНЕНИЯХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ОТ ПРЕДЕЛЬНОГО ЗАКОНА В ДЕБАЕВСКОЙ ОБЛАСТИ КОНЦЕНТРАЦИЙ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 27 IV 1957)

В теории Дебая — Гюккеля (1) растворитель рассматривается как непрерывная среда, характеризуемая макроскопической диэлектрической постоянной D_0, не зависящей от расстояния от центра иона и от концентрации электролита; при вычислении свободной энергии раствора не учитываются доли ее, вносимые наличием ионных пар и зависимостью свободной энергии сольватации от концентрации. До сих пор недостаточно ясно, насколько существен учет этих явлений в дебаевской области концентраций (2) для объяснения отклонений от предельного закона. Очевидно, роль их будет в различной мере сказываться на разных свойствах растворов. Неэлектростатические доли свободной энергии раствора, связанные с образованием ионных пар ((ΔG_c) и изменением структуры раствора (ΔG_p) могут быть невелики по сравнению с электростатической долей свободной энергии ΔG_D, определяемой уравнением первого приближения Дебая — Гюккеля (1), однако их температурные производные могут быть, вообще говоря, близки по порядку величины. Поэтому в случае теплот разбавления можно ожидать значительных отклонений опытных значений теплот разбавления ΔW от теоретических ΔW_D, особенно при температурах, близких к $t_{пл}$ растворителя, когда его структура мало нарушена тепловым движением.

По теплотам разбавления неводных растворов сильных электролитов в дебаевской области или на границе ее в литературе имеются данные только для NaCl в этиленгликоле при 25° (4) ($D_0 = 37{,}7$), HCl в смесях H_2O — диоксан различного состава при 0 — 50° (5) ($D_0 = 10 \div 80$) и по промежуточным теплотам разбавления $\Delta W_{c_1}^{c_2}$ растворов NaCl, NaBr и NaJ в формамиде при 25° (6) ($D_0 = 109$). В первых двух случаях наблюдаются расхождения ΔW и ΔW_D того же порядка, как и для водных растворов. В случае формамида $\Delta W_{c_1}^{c_2}$, в отличие от водных растворов при тех же концентрациях, по знаку противоположны теоретическим.

Нами были измерены интегральные теплоты растворения ΔH_m NaCl, KCl, RbCl и CsCl в H_2O_2 при 0° ($D_0 = 84{,}2$; $t_{пл} = -0{,}49°$ (3)) от $c = 0{,}004$ мол/л и выше. Измерения производились в ледяном калориметре. Точность определения ΔW из ΔH_m составляет ± 7—15% в случае растворов NaCl в 99,99%-й H_2O_2 и ± 10—30% во всех остальных случаях. Из графиков рис. 1 видно, что расхождение ΔW и ΔW_D в знаке начинается в H_2O_2 при много меньших концентрациях, чем в H_2O.

Учет $D = f(c)$, кратных столкновений, собственного объема ионов, изменения расстояния предельного сближения ионов a с температурой и т. д. не в состоянии объяснить появление положительных теплот разбавления в дебаевской области концентраций. Единственными мыслимыми причинами этого являются образование ионных пар и изменение структуры раствора с концентрацией.

Учет ΔG_c в самом общем виде может быть сделан на основе теории «специфического взаимодействия» ионов Бренстеда — Гуггенгейма ([7], [8]).

Гуггенгейм ([8]) фактически полагает $U_c(r_{ij}) = u_k(r_{ij})$, где $u_k(r_{ij})$ — потенциальная энергия квантово-механического взаимодействия. Действительная картина является более сложной. Мы рассматриваем специфическое взаимодействие ионов как результат их сближения на расстояние $r_{ij} < a_i + a_j$ (a_i и a_j — радиусы сфер сольватации ионов). Тогда для любой ионной пары

$$U_c(r_{ij}) = \begin{cases} 0 & \text{при } r_{ij} \geqslant a_i + a_j \\ U_c(r_{ij}) & \text{при } a \leqslant r_{ij} < a_i + a_j \\ +\infty & \text{при } r_{ij} < a \end{cases} \quad (1)$$

При $a < r_{ij} < a_i + a_j$ имеют место неравенства $1 < D(r) < D_0$ и $u_k(r_{ij}) < 0$. Если $r_{ij} = a + 4r_p$ (r_p — радиус молекулы растворителя), то можно считать ([9]) $D(r) \approx n^2 \approx 3 \div 4$ (n — показатель преломления). Это дает

$$-[u_e(r_{ij}) + u_k(r_{ij})] \gg kT, \quad (2)$$

где $u_e(r_{ij}) = \frac{e_i e_j}{r_{ij} D(r)}$, e_i и e_j — заряды ионов. Согласно (2), должна была бы иметь место сильная ассоциация, что на опыте в случае сильных электролитов не наблюдается. Это можно объяснить тем, что при образовании ионной пары происходит частичная десольватация ионов. Разность потенциальных энергий сольватации ионной пары и свободных ионов $\Delta u_c(r_{ij})$ играет роль эффективной энергии отталкивания ионов, так что окончательно *

$$U_c(r_{ij}) = u_e(r_{ij}) + \Delta u_c(r_{ij}) + u_k(r_{ij}) \quad (3)$$

и

$$|U_c(r_{ij})| < kT. \quad (4)$$

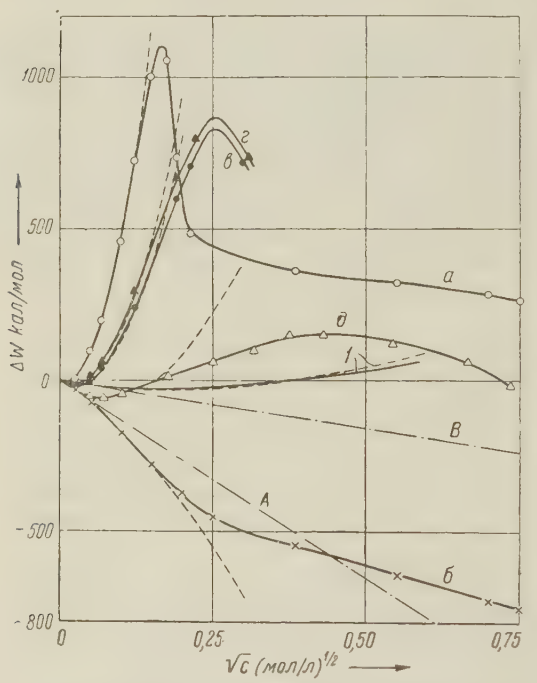


Рис. 1. Интегральные теплоты разбавления при 0°. *A* — предельный закон, H_2O_2; *B* — предельный закон, H_2O. *1* — KCl в H_2O (пересчитано нами на 0° по данным ([11]) при 12,5°), H_2O_2 99,99% : *а* — NaCl, *б* — KCl, *в* — RbCl, *г* — CsCl. H_2O_2 94,29%: *д* — KCl. Сплошные линии — опытные данные, пунктирные — теоретические по уравнению (6)

В теории Дебая — Гюккеля соотношение (4) достигается искусственным путем, считая $D(r) \equiv D_0$ при всех r_{ij}, что противоречит действительной физической картине явления. Поэтому введение в (3) выражения типа $\Delta u_c(r_{ij})$, описывающего короткодействующие (но более «дальнодействующие», чем соответствующее слагаемое $u_k(r_{ij})$) силы отталкивания является физически необходимым.

Так как потенциальная энергия сольватации зависит от структуры раствора, а последняя изменяется с концентрацией, то $U_c(r_{ij})$ должна зависеть от концентрации через $\Delta u_0(r_{ij})$. Но $\Delta u_c(r_{ij})$ является разностной

* При такой модели требование $U_c(r_{ij}) = 0$ при $r_{ij} \geqslant a_i + a_j$ является чисто формальным. Оно необходимо для выполнения условия $\Delta G_c = 0$ при $r_{ij} \geqslant a_i + a_j$. Этого можно достигнуть и другими путями, однако поскольку расчет интеграла в (1) в дальнейшем не производится, выбор пути мало существен.

личиной; в первом приближении можно считать, что изменение струк-ры раствора в равной мере сказывается на потенциальной энергии льватации ионной пары и свободных ионов, и считать, что $\Delta u_c(r_{ij})$ от нцентрации не зависит. Это допущение тем точнее, чем ниже концен-рация.

С той же степенью приближения можно считать, что в дебаевской бласти концентраций ΔG_p дает вклад в ΔW вида $\Delta W_p = K_2 c$.

Найти явное выражение для $U_c(r_{ij})$ в настоящее время не представляется возможным. Обозначим

$$\beta = \int \left(e^{-\frac{U_c(r_{ij})}{kT}} - 1 \right) d\omega \quad \text{и} \quad \varphi = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} . \tag{5}$$

Пользуясь обычными соотношениями термодинамики, получим, учитывая ΔW_p,

$$\Delta W = \Delta W_D + K_1 c + K_2 c = \Delta W_D + Kc, \tag{6}$$

где

$$K_1 = RT^2 N \cdot 10^{-3} \left(\varphi \cdot \beta - \frac{\partial \beta}{\partial T} \right) \tag{7}$$

(N — число Авогадро).

Из рис. 1 видно, что удовлетворительное совпадение расчета с опытом имеет место до $c = 0{,}025$, т. е. до границы дебаевской области. Для сопоставления соответствующие расчеты были выполнены по литературным данным также для NaCl в этиленгликоле при 25° ([4]), NaCl, NaBr и NaJ в формамиде при 25° ([6]), NaCl в H_2O при 25 и 10° ([10]) и KCl в H_2O при 25, 12,5 и 0° ([11]). Кривая ΔW KCl в H_2O при 0° приведена как типичная для водных растворов изученной группы солей NaCl — CsCl. Оказалось, что совпадение рассчитанных и опытных значений ΔW наблюдается до наиболее высоких концентраций $c > 0{,}1$, в случае водных растворов и до наименее высоких — в случае растворов в H_2O_2; наиболее резкое, по достижении определенной концентрации, расхождение опытных и рассчитанных значений ΔW имеет место в H_2O_2, наименее резкое — в H_2O. Этиленгликоль и формамид занимают промежуточное положение.

Согласно уравнениям (3) и (4), $U_c(r_{ij})$ является малой разностью больших величин, поэтому небольшие изменения $\Delta u_c(r_{ij})$ при изменении структуры раствора могут вызывать значительные изменения K_1; одновременно будет изменяться и K_2. Следовательно, более резкие расхождения рассчитанных и опытных ΔW следует ожидать в тех случаях, когда структура раствора сильнее меняется с концентрацией.

Таблица 1

Растворитель	t° С	$-\delta \cdot 10^3$	$\varphi \cdot 10^4$	Источник
Вода	0	4,56	—0,7	([19], [21])
»	25	4,54	2,57	([19], [20])
Этиленгликоль	25	5,16	6,48	([22])
Формамид	25	6,54	7,41	([6])
H_2O_2	0	7,55	8,41*	([3])

* В интервале 0—10°.

Исходя из известных сведений и представлений о структуре H_2O ([12]) и разбавленных водных растворов солей ([13–15]), можно считать, что изменение структуры водных растворов с концентрацией в случае небольших сферических ионов будет малым, по крайней мере, до $c = 0{,}1$. Согласно рентгенографическим данным Рендалла ([16]), H_2O_2 является жидкостью с плотной упаковкой молекул. Уместно ожидать, что одни и те же ионы будут в большей степени возмущать структуру плотноупакованной жидкости с несферическими молекулами (H_2O_2), чем воды. Известно, далее, что возмущающее действие ионов на структуру жидкости в известной мере подобно действию температуры (см., например, ([17], [18])). Поэтому можно думать, что ионы будут сильнее влиять на структуру той жид-

кости, у которой структура более чувствительна к изменениям температуры. Последнее можно охарактеризовать коэффициентами $\delta = \frac{1}{D_0}\frac{\partial D_0}{\partial T}$ и (табл. 1), из сопоставления которых видно, что по устойчивости структуры H_2O и H_2O_2 занимают крайние положения. Таким образом, выводы, вытекающие из уравнения (6), находятся в качественном согласии с структурными свойствами растворителей.

Отличие в ходе опытной кривой ΔW для KCl в 99,99%-й H_2O_2 от хода кривых ΔW NaCl, RbCl и CsCl, как мы полагаем, связано с $K \approx 0$. Известное подтверждение этому можно видеть в том, что знак производной $\partial(\Delta W)/\partial\sqrt{c}$ в этом случае на всем протяжении кривой ΔW тот же, что и во всех остальных случаях при более высоких концентрациях. Другое подтверждение дает простейший модельный расчет, показывающий возможность $[U_c(r_{if})]_{KCl} \approx 0$. Наконец, из данных по понижению температуры замерзания H_2O_2 в присутствии NaCl ([23]) и KCl ([24]) следует, что Δt больше в растворах KCl, что также может служить указанием на меньшую ассоциацию KCl.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
23 IV. 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] P. Debye, E. Hückel, Phys. Zs., **24**, 185, 305 (1923). [2] H. A. Kramers, Proc. Amst. Acad., **30**, 145 (1927). [3] W. C. Schumb, C. N. Satherfield, R. L. Wentworth, Hydrogen Peroxide, 1955. [4] W. E. Wallace, L. C. Mason, A. L. Robinson, J. Am. Chem. Soc., **66**, 362 (1944). [5] H. S. Harned, J. O. Morrison et al., J. Am. Chem. Soc., **61**, 49 (1939). [6] А. М. Сухотин, Исследование по энергетике неводных растворов щелочно-галоидных солей, Диссертация, Л., 1952. [7] J. N. Brönsted, J. Am. Chem. Soc., **42**, 761 (1920); **44**, 877, 938 (1922); **45**, 2898 (1923). [8] E. A. Guggenheim, Phil. Mag., **19**, 588 (1935); **22**, 322 (1936); E. A. Guggenheim, J. E. Prue, Trans. Farad. Soc., **50**, 710 (1954); E. A. Guggenheim, J. C. Turgeon, Trans. Farad. Soc., **51**, 747 (1955). [9] П. Дебай, Полярные молекулы, 1931. [10] E. A. Gulbransen, A. L. Robinson, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2637 (1934). [11] E. Lange, J. Monheim, Zs. phys. Chem., **150**, 3 (1930). [12] J. Morgan, B. E. Warren, J. Chem. Phys., **6**, 666 (1938). [13] О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 627; Журн. неорг. хим., **1**, 1202 (1956). [14] А. Ф. Капустинский, О. Я. Самойлов, ЖФХ, **26**, 918 (1952). [15] И. И. Лилипилина, О. Я. Самойлов, ДАН, **98**, 99 (1954). [16] J. T. Randall, Proc. Roy. Soc. (London), A **159**, 83 (1937). [17] Н. К. Воскресенская, Г. Н. Янковская, Изв. АН СССР, ОХН, **1945**, 3. [18] G. W. Stewart, J. Chem. Phys., **7**, 869 (1939). [19] C. G. Malberg, A. A. Maryott, J. Res. Nat. Bur. Stand., **56**, 1 (1956). [20] L. W. Tilton, J. K. Taylor, J. Res. Nat. Bur. Stand., **18**, 205 (1937). [21] Краткий справочник химика, 1951. [22] Е. А. Дороганевская, А. В. Чураков, Окиси этилена, этиленгликоль, этиленхлоргидрин, 1935. [23] O. Maass, W. H. Hatcher, J. Am. Chem. Soc., **44**, 2472 (1922). [24] G. L. Matheson, O. Maass, J. Am. Chem. Soc., **51**, 674 (1929).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Я. КОУТЕЦКИЙ и В. Г. ЛЕВИЧ

ПРИМЕНЕНИЕ ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ДИСКОВОГО ЭЛЕКТРОДА К ИЗУЧЕНИЮ КИНЕТИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ЭЛЕКТРОХИМИИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 13 III 1957)

Развитие кинетики электрохимических реакций в последние годы ознаменовалось началом систематического изучения таких электродных реакций, протекание которых тесно связано с сопутствующими химическими реакциями в объеме раствора (кинетических и каталитических реакций). Систематическое изучение процессов проводилось до настоящего времени при помощи капельного ртутного электрода ([1]). Для этого прибора была развита общая теория каталитических и кинетических процессов ([1, 2]).

Ниже будет показано, что вращающийся дисковый электрод как прибор для изучения кинетических и каталитических токов имеет существенные преимущества перед капельным электродом. Именно, в отличие от капельного электрода, процессы на вращающемся диске происходят при стационарном режиме. Последнее обстоятельство позволяет без труда получать расчетные формулы для сравнительно сложных случаев реакций. Наличие подобных формул является необходимой предпосылкой для изучения скорости химических реакций. Вместе с тем, изучение стационарных процессов проще и с экспериментальной стороны. И, наконец, в случае диска имеется возможность широко варьировать условия опыта, изменяя не только pH раствора, но и скорость вращения диска.

Мы не ставим себе целью охватить все разнообразие различных кинетических и каталитических процессов. На нескольких примерах мы поясним характерную методику решения задач, возникающих при изучении кинетических и каталитических процессов.

В качестве первого примера ([3]) рассмотрим кинетический процесс, имеющий квази-мономолекулярный характер и идущий по схеме:

$$\underset{\text{объем}}{\overset{k_1}{\underset{k_2}{\rightleftarrows}}\ \mathrm{B}} \qquad \underset{\text{электрод}}{\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{C}}$$

Реакция имеет квази-мономолекулярный характер в том смысле, что константа скорости реакции $\mathrm{B} \rightarrow \mathrm{A}$ может при этом зависеть от концентрации какого-либо из веществ D, имеющихся в растворе:

$$k_2 = k_2 [\mathrm{D}].$$

В дальнейшем введем обозначения:

$$k_2 = \rho, \quad k_1 = \rho\sigma, \quad \text{где } \sigma = \frac{k_1}{k_2 [\mathrm{D}]}.$$

Если $C_1^{(0)}$ и $C_2^{(0)}$ — концентрации веществ A и B соответственно в объеме раствора и вдали от электрода, то условие равновесия запишется в виде

$$C_2^{(0)} - \sigma C_1^{(0)} = 0. \qquad (1)$$

При этом общая концентрация раствора имеет заданное значение:

$$C_1^{(0)} + C_2^{(0)} = C_0. \tag{2}$$

Рассмотрим теперь уравнения для распределения концентрации вблизи поверхности реакции, которой служит плоскость вращающегося диска. В отличие от объема раствора, вблизи поверхности реакции равновесие будет нарушено, так как на самой поверхности вещество А исчезает в результате электродной реакции.

Мощность объемных источников для веществ А и В может быть написана в виде

$$Q_1 = \rho C_2 - \sigma\rho C_1, \quad Q_2 = -\rho C_2 + \sigma\rho C_1.$$

Уравнения конвективной диффузии при наличии объемных источников могут быть ([4]) написаны в виде

$$V\frac{dC_1}{dy} = D\frac{d^2C_1}{dy^2} + \rho(C_2 - \sigma C_1), \tag{3}$$

$$V\frac{dC_2}{dy} = D\frac{d^2C_2}{dy^2} - \rho(C_2 - \sigma C_1). \tag{4}$$

Для формул (3) и (4) мы использовали специфическую особенность вращающегося диска, вся поверхность которого является равно доступной в диффузионном отношении (при условии пренебрежения краевыми эффектами), и концентрации можно считать не зависящими от координат r, φ. Кроме того, для упрощения выкладок мы положили, что коэффициенты диффузии частиц А и В равны друг другу. На практике они часто имеют весьма близкие значения. Случай неравных коэффициентов диффузии не имеет принципиального отличия от рассмотренного ниже, но требует более длинных выкладок.

Граничными условиями на бесконечности служат соотношения (1) и (2). Сформулируем еще граничные условия на поверхности диска. Мы будем предполагать, что электродная реакция является весьма быстрой, так что концентрация C_1 вещества А у поверхности диска удовлетворяет условию

$$C_1 = 0 \quad \text{при } y = 0, \tag{5}$$

т. е. мы ограничимся режимом предельного диффузионного потока.

Вещество В на электроде не исчезает и не появляется. Поэтому его концентрация C_2 удовлетворяет условию

$$\frac{dC_2}{dy} = 0 \quad \text{при } y = 0. \tag{6}$$

Для решения системы удобно ввести новые неизвестные функции

$$\varphi = \rho(C_2 - \sigma C_1), \quad \psi = C_1 + C_2.$$

Простые выкладки приводят к следующим уравнениям для функций ψ и φ:

$$V\frac{d\psi}{dy} = D\frac{d^2\psi}{dy^2}, \tag{7}$$

откуда

$$\psi = a_1\int_0^y \exp\left\{\int_0^t \frac{V(t')\,dt'}{D}\right\}dt + a_2, \tag{8}$$

$$V\frac{d\varphi}{dy} = D\frac{d^2\varphi}{dy^2} - \alpha\varphi, \tag{9}$$

где обозначено $\alpha = \rho(1 + \sigma)$.

Для решения уравнения (9) предположим, что объемная химическая реакция является быстрой, так что всегда имеет место неравенство

$$V\frac{d\varphi}{dy} \ll \alpha\varphi. \tag{10}$$

Тогда для φ можно написать

$$\varphi - \text{const} \cdot \exp\left[-\sqrt{\frac{\alpha}{D}}\, y\right]. \tag{11}$$

С помощью этого выражения для φ из (5) и (6) можно получить граничные условия для ψ в виде

$$\psi \to C_0 \text{ при } y \to \infty, \quad \left(\frac{d\psi}{dy}\right)_{y=0} = \frac{1}{\sigma}\sqrt{\frac{\alpha}{D}}\,\psi.$$

Используя общее решение краевой задачи для ψ ([4]), находим окончательный вид функций ψ и φ. Суммарная скорость реакции дается диффузионным потоком на поверхность диска. Вычисление с помощью соотношений, полученных в работе ([4]), дает

$$j = D\left(\frac{dC_1}{dy}\right)_{y=0} = D\left(\frac{d\psi}{dy}\right)_{y=0} = \frac{DC_0}{1{,}61\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}\sqrt{\frac{\nu}{\omega}}} \cdot \frac{1}{\left[1 + \frac{\sigma}{1{,}61}\sqrt{\frac{\omega}{\alpha}}\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}\right]}, \tag{12}$$

где ω — угловая скорость вращения диска, ν — кинематическая вязкость раствора.

Вводя наглядные понятия толщины диффузионного слоя δ' и толщины кинетического слоя $\delta_к$ ([5]), можно написать j в виде

$$j = \frac{DC_0}{\delta'(1 + \delta_к/\delta')},$$

где $\delta_к = \sqrt{D/\alpha}$ и δ' имеет значение, вычисленное в работе ([4]). Условие применимости приближения (10) получается из оценки членов следующего порядка малости. Вычисление дает вместо (10)

$$\frac{1}{8}\sqrt{\frac{\omega^2}{\alpha^3}\left(\frac{D}{\nu}\right)} \ll 1. \tag{13}$$

Неравенство (10) может быть наглядно интерпретировано, если записать его в виде

$$\delta_к \ll \delta. \tag{14}$$

В работе Будевского ([6]) была рассмотрена аналогичная задача. Он, однако, предполагал, что жидкость в пределах диффузионного слоя постоянной толщины неподвижна.

Рассмотрим теперь другой типичный пример кинетического процесса ([7]). Предположим, что объемная реакция определяется схемой

$$2A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$$

и имеет, таким образом, бимолекулярный характер. При этом плотность источников имеет вид

$$Q_1 = k_2C_2 - k_1C_1^2, \quad Q_2 = {}^1/_2\,(k_1C_1^2 - k_2C_2).$$

Коэффициент $^1/_2$ означает, что при исчезновении одной молекулы вещества A возникает $^1/_2$ молекулы вещества B.

В этом случае распределение концентраций веществ A и B определяется уравнениями

$$V\frac{dC_1}{dy} = D\frac{d^2C_1}{dy^2} + k_2C_2 - k_1C_1^2, \tag{15}$$

$$V\frac{dC_2}{dy} = D\frac{d^2C_2}{dy^2} - \frac{\kappa_2C_2}{2} + \frac{1}{2}k_1C_1^2. \tag{16}$$

Граничные условия на бесконечности можно записать в виде

$$k_1C_1^{(0)} - k_2C_2^{(0)} = 0 \quad \text{при } y = \infty; \tag{17}$$

$$C_1^{(0)} + C_2^{(0)} = C_0. \tag{18}$$

Последнее равенство выражает, очевидно, условие равновесия. Мы будем считать, что константа скорости реакции $B \to 2A$ велика по сравнению с константой скорости обратной реакции, так что в объеме раствора

имеет место неравенство

$$C_2^{(0)} \gg C_1^{(0)}.$$

Тогда граничное условие (18) можно написать в виде

$$C_2^{(0)} \simeq C_0 \text{ при } y \to \infty. \quad (1$$

По-прежнему ограничиваясь случаем весьма быстрой электродно реакции, можно считать граничные условия на поверхности диска имею щими вид (5) и (6).

Для решения системы уравнений (15) и (16) введем новую неизвес ную функцию

$$\psi = C_1 + 2C_2,$$

удовлетворяющую уравнению (7). Выражая C_2 через ψ и C_1, можем з писать (15) в виде

$$V\frac{dC_1}{dy} = D\frac{d^2C_1}{dy^2} + k_2\frac{\psi - C_1}{2} - k_1C_1^2. \quad (2$$

Полагая, что, как и в рассмотренном выше примере мон молекулярной реакции, скорость объемной химической реакции дост точно велика для того, чтобы можно было пренебречь конвективны членом в (20), и считая, что изменение функции ψ происходит на тол щине диффузионного слоя δ', а изменение C_1 — в пределах толщин кинетического слоя $\delta_к$, можно получить первый интеграл (20).

Используя интеграл (20), можно сформулировать граничные услови для ψ:

$$\psi \to 2C_0 \quad \text{при } y \to \infty; \quad (2$$

$$\frac{d\psi}{dy} = k\psi^{3/4} \quad \text{при } y = 0, \quad (2$$

где

$$k = \left(\frac{k_2^3}{k_1D^2}\right)^{1/4}\frac{1}{\sqrt[4]{18}}.$$

Решение такой краевой задачи было получено ранее в работе (4) Диффузионный поток равен

$$j = D\frac{2C_0 - \psi_{y=0}}{1{,}61\,(D/\nu)^{1/3}\sqrt{\nu/\omega}}, \quad (23$$

где $\psi_{y=0}$ удовлетворяет алгебраическому уравнению

$$\psi_{y=0}^{3/4} + \frac{D}{k\delta'}(\psi_{y=0} - 2C_0) = 0. \quad (24$$

Условием применимости полученных формул является выполнение не равенства

$$\left(\frac{\omega}{\sqrt{k_1,k_2,C_0}}\right)^{3/2}\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/2} \ll 1. \quad (25$$

В случае диска не представляет большого труда разбор более слож ных случаев — например, случая медленной электродной реакции.

Институт физической химии
Академии наук СССР,
Институт физической химии
Чехословацкой Академии наук

Поступило
18 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] R. Brdička, Collection, Suppl. II, **19**, 41 (1954); см. также P. Delahay, New Instrumental Methods in Electrochemistry, N. Y., 1954. [2] Я. Коутецкий, Доклад на 4-м Всесоюзном совещании по электрохимии, М., (в печати). [3] J. Koutecky, Collection, **18**, 597 (1953). [4] В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд. АН СССР, 1952. [5] J. Koutecky, R. Brdička, Collection, **2**, 576 (1949). [6] А. В. Буевский, Изв. на болгарската Академия на науките, сер. физ. **3**, 43 (1952); **4**, 11 (1954). [7] J. Koutecky, Nature, **174**, 232 (1954); J. Koutecky, V. Hanuš, Collection, **20**, 124 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. П. ПУГАЧЕВИЧ и В. Б. ЛАЗАРЕВ

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ТРОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ Hg—Cd—K, Hg—Cd—Cs ПРИ 22°

(Представлено академиком И. И. Черняевым 16 V 1957)

В работе [1] нами было показано, что в случае тройного металлического раствора Hg — Cd — K, в котором кадмий и калий оказывают противоположное влияние на поверхностное натяжение ртути, имеет место явление концентрационной буферности, аналогичное явлению, наблюдаемому в двойных диэлектрических смесях в присутствии электролитов.

К настоящему времени мы изучили с помощью комбинированного прибора [2] поверхностное натяжение (σ) 135 растворов Hg — Cd — Cs при 22°, содержащих от 0 до 6,98 ат.% кадмия и от 0 до 0,036 ат. % цезия, и в этой системе также обнаружили концентрационную буферность (рис. 1 и 2).

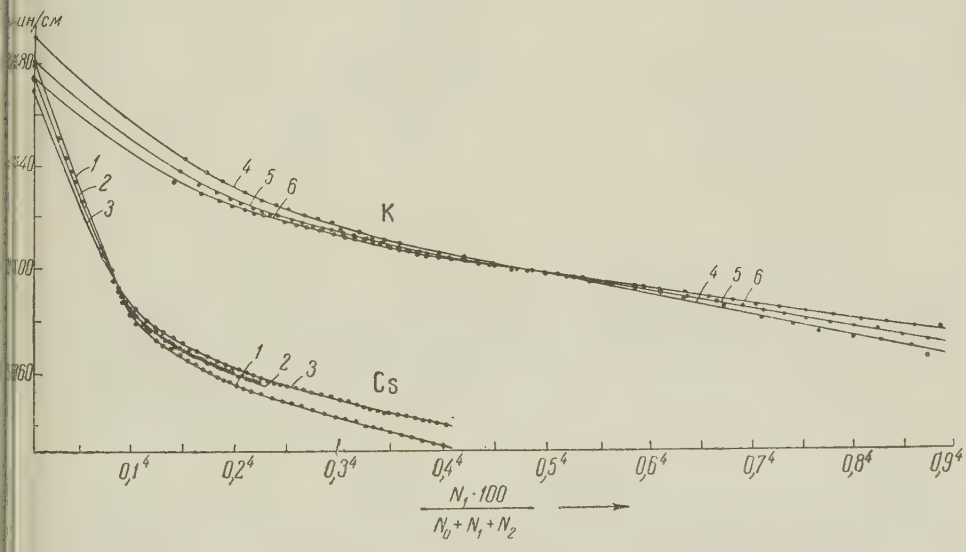


Рис. 1. Поверхностное натяжение растворов Hg — Cd — K и Hg — Cd — Cs при 22°. Концентрация кадмия: *1* — 6,98; *2* — 3,78; *3* — 1,32; *4* — 7,13; *5* — 5,52; *6* — 1,61 ат. %

Сравнение изотерм поверхностного натяжения тройных металлических растворов (рис. 1) с изотермами водных растворов спиртов в присутствии электролитов (рис. 3) позволяет получить дополнительное подтверждение основного вывода молекулярной теории поверхностных явлений, разработанной В. К. Семенченко ([4-6]) об общности адсорбционных закономерностей в многокомпонентных растворах, принадлежащих к различным классам.

Действительно, из рис. 1 и 3 видно, что в тройных металлических растворах, так же как и в водных растворах диэлектриков в присутствии поверхностно-инактивных компонентов, буферная точка смещается в сторону меньших концентраций по мере того, как в данном растворе поверхностно-актив-

ный компонент заменяется компонентом, обладающим большей поверхностной активностью.

Зейт ([7]) считал, что концентрационная буферность связана с гидратацией или, в общем случае, с сольватацией молекул поверхностно-инактивного вещества; он предполагал при этом, что концентрация поверхностно-активного вещества в поверхностном слое не зависит от содержания поверхностно-инактивного компонента в системе. Это объяснение, однако, нельзя считать удовлетворительным ([6]) и оно безусловно неприменимо к металлическим растворам.

В. К. Семенченко ([4-6]) была создана молекулярная теория поверхностных явлений в многокомпонентных растворах, которая позволяет делать качественные предсказания в отношении многих поверхностных свойств таких растворов и, в частности, объяснить явление концент-

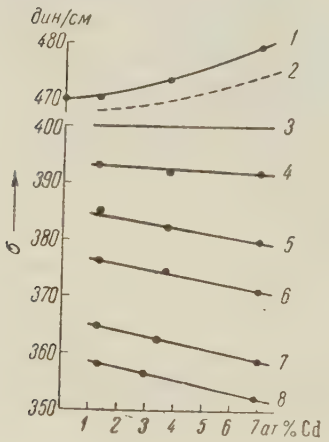


Рис. 2

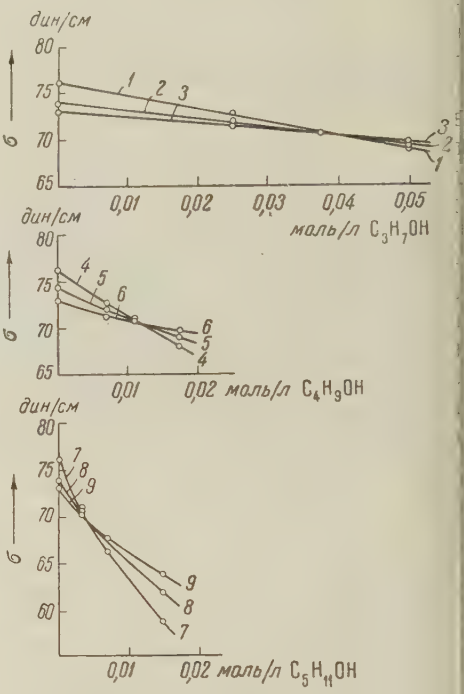


Рис. 3

Рис. 2. Поверхностное натяжение растворов Hg — Cd — Cs при 22°. Концентрация цезия: *1* — 0,00000; *2* — 0,0000025; *3* — 0,0000041; *4* — 0,000055; *5* — 0,00011; *6* — 0,0002; *7* — 0,0011; *8* — 0,0025 ат.%

Рис. 3. Поверхностное натяжение водных растворов спиртов в присутствии NaBr при 18° по данным В. К. Семенченко и Е. А. Давидовской ([8]). Концентрация NaBr: *1* — 1,9; *2* — 0,5; *3* —0,0; *4*— 1,9; *5* — 0,95; *6* — 0,0; *7* — 1,9; *8* — 0,5; *9* — 0,0 мол/л

рационной буферности. Действительно, исходя из адсорбционного уравнения Гиббса и соотношения Гиббса — Дюгема для тройных реальных растворов, а также выражения В. К. Семеченко для адсорбции ([6]), можно показать([8]), что производная поверхностного натяжения, по концентрации поверхностно-инактивного вещества C_{N2}, выраженной в атомных долях, при мере увеличения концентрации поверхностно-активной добавки $C_{N\,1}$, т. $(\partial\sigma/\partial C_{N\,1})_{c_{N1}}$ меняет свой знак, проходя через нулевое значение. Концентрация поверхностно-активного вещества, при которой $(\partial\sigma/\partial C_{N\,2})_{c_{N1}}=0$, соответствует буферной концентрации:

$$C_{N1}^{\text{буф}} = -\frac{\left[e^{\frac{\gamma}{kT}(m_0-m_2)}-1\right]\left(1+C_{N2}\,\frac{\partial f_2}{\partial C_{N2}}\right)}{\left[e^{\frac{\gamma}{kT}(m_0-m_1)}-1\right]\frac{\partial f_1}{\partial C_{N2}}}, \qquad (1$$

где m_0, m_1 и m_2— обобщенные моменты растворителя, поверхностно-активного и поверхностно-инактивного вещества; f_1 и f_2— коэффициенты активности поверхностно-активного и поверхностно-инактивного вещества.

Как видно из уравнения (1), в тройной системе, для которой $m_0 - m_2 = \text{const}$, при переходе к веществам с большей поверхностной активностью буферная точка сдвигается в область меньших концентраций, что и подтверждается экспериментальными результатами (рис. 1 и 3).

Из теории В. К. Семенченко следует также, что в тройной системе, один из компонентов которой по отношению к растворителю является поверхностно-активным, а другой — поверхностно-инактивным, адсорбция первого положительна и проходит через максимум. Это максимальное значение адсорбции возрастает по мере увеличения концентрации поверхностно-инактивного вещества. Теория утверждает также, что максимум адсорбции поверхностно-активного вещества в такой системе будет тем больше, чем больше окажется поверхностная активность поверхностно-активного вещества, тогда как концентрация, соответствующая этому максимуму, наоборот, будет уменьшаться с увеличением поверхностной активности поверхностно-активной добавки. С помощью графического дифференцирования мы рассчитали адсорбцию Γ_1^N поверхностно-активных компонентов в изученых нами тройных металлических растворах Hg — Cd — K, Hg — Cd — Cs по формуле, предложенной В. К. Семенченко (6),

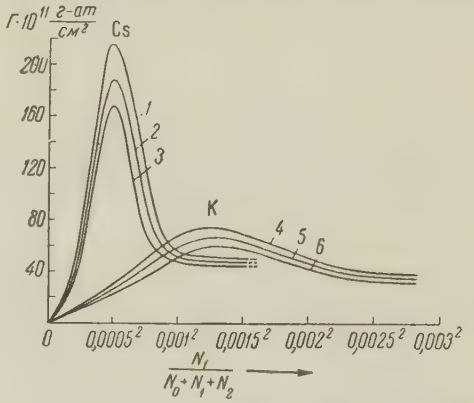


Рис. 4. Адсорбция калия и цезия в растворах Hg — Cd — K и Hg — Cd—Cs при 22°. Концентрация кадмия: *1* — 6,98; *2* — 3,78; *3* — 1,32; *4* — 7,13; *5* — 5,52; *6* — 1,61 ат.%

$$\Gamma_1^N = \frac{1}{RT}\left[C_{N1}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial \ln C_{N2}}\right)_{C_{N1}} - (1 - C_{N1})\left(\frac{\partial\sigma}{\partial \ln C_{N1}}\right)_{C_{N2}}\right] \qquad (2)$$

и нашли (см. рис. 4), что выводы теории В. К. Семенченко (4–6) об адсорбционных закономерностях в многокомпонентных системах применительно к тройным металлическим растворам также находятся в полном согласии с экспериментальными результатами.

Институт общей и неорганической химии
Академии наук СССР

Поступило
14 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. П. Пугачевич, В. Б. Лазарев, ДАН, **113**, 127 (1957). [2] П. П. Пугачевич, О. А. Тимофеевичева, Журн. неорг. хим., **1**, 1387 (1956). [3] W. Ssementschenko, E. Dawidowskaja, Koll. Zs., **73**, 25 (1935). [4] В. К. Семенченко, Колл. журн., **11**, 109 (1949) [5] В. К. Семенченко, Изв. сект. физ.-химич. анализа, **21**, 14 (1952). [6] В. К. Семенченко, Поверхностные явления в металлах и сплавах, М., 1957. [7] W. Seith, Zs. phys. Chem., **117**, 257 (1925). [8] В. Б. Лазарев, В. К. Семенченко, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1252.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. РИВКИНД

ПРОТОННЫЙ РЕЗОНАНС В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПАРАМАГНИТНЫХ СОЛЕЙ

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 24 IV 1957)

1. В работах ([1], [2]) было показано влияние наличия достаточно устойчивого ближнего порядка в окружении парамагнитных частиц (сольватация ионов) и наличия быстрого водородного обмена между протонами молекул растворителя (воды) на характер явления протонного резонанса в парамагнитных растворах. При этом оказалось, что в водных растворах гидратные оболочки не экранируют парамагнитных ионов от протонов растворителя: благодаря быстрому водородному обмену все протоны за время $\leqslant T_1$ (T_1 — продольное время магнитной релаксации протонов, равное $10^{-2} \div 10^{-4}$ сек.) успевают проникнуть сквозь сольватирующие слои молекул воды и побывать на расстояниях максимального сближения с парамагнитными ионами. Иными словами, водородный обмен делает гидратную атмосферу вокруг ионов настолько «прозрачной» для протонов растворителя, что она эффективно пронизывается ими за время релаксационного цикла T_1. Поэтому в водных растворах наличие ближнего порядка приводит лишь к тому, что в пределах некоторого расстояния от парамагнитного иона преобладающим по скорости процессом является не тепловое движение молекул воды, а изменения ориентации электронного спина относительно приложенного извне статического магнитного поля H_0, происходящие с характеристическим временем $\rho/2\pi$ (ρ — время электронной парамагнитной релаксации). Это время, $\rho/2\pi$, составляет по порядку величины 10^{-8} сек. или меньше (в зависимости от типа ионов) и всегда оказывается короче характеристического времени водородного обмена. Конкретные проявления установленного молекулярного механизма в экспериментах по протонному резонансу рассматривались в работах ([1], [2]).

2. В связи с изложенным представляло интерес исследовать протонный резонанс в парамагнитных растворах, в которых быстрый водородный обмен или отсутствует или если он и происходит, то в нем участвует небольшая часть протонов растворителя. Предполагалось, что в таких растворах наличие вокруг парамагнитных частиц «непроницаемой» сольватной атмосферы (в смысле, указанном в п. 1) должно привести к резкому удлинению времени релаксации T_1 за счет сильного увеличения расстояний протон-ионных сближений. Это действительно удалось наблюдать на опыте.

В качестве объектов исследования были выбраны растворы кристаллогидратов парамагнитных солей элементов группы железа в абсолютных (обезвоженных) ацетоне и спирте*. В ацетоновых растворах все протоны, находясь в связях C — H молекул ацетона, не способны к быстрому водородному обмену; в спиртовых растворах быстрый водородный обмен совершают лишь гидроксильные протоны молекул спирта, т. е. $^1/_6$ всех протонов растворителя.

Для выполнения измерений использовались аппаратура и методика, при-

* Результаты по ацетоновым растворам солей двухвалентных марганца и меди упоминались в ([1]). Однако сделанная тогда попытка объяснения наблюденных аномально длинных времен релаксации T_1 этих растворов совокупностью опытных данных настоящей работы не оправдывается.

менявшиеся в работах ([1,2])*. Все опыты проводились при комнатной температуре и в постоянном магнитном поле $H_0 \sim 2300$ эрст.

3. В табл. 1 представлены основные результаты измерений в ацетоновых растворах.

В таблице приведены средние значения произведений T_1N в изучавшихся интервалах концентраций (N — концентрация растворов), $T_1/T_{1\,\text{водн}}$ — отношение времени релаксации в ацетоновых растворах к времени релаксации в эквимолярных растворах той же соли. Из данных табл. 1 видно, что в ацетоне растворенные парамагнитные соли сравнительно слабо влияют на релаксацию протонов, и T_1 значительно больше $T_{1\,\text{водн}}$. Особенно незначительно влияние солей трехзарядных ионов (для растворов $Fe(NO)_3 \cdot 9H_2O$ и $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

Зависимость времени релаксации протонов T_1 от электрического заряда парамагнитных частиц является качественно новым эффектом, не свойственным водным растворам парамагнитных солей. Картина становится более наглядной, если от T_1 перейти к другому релаксационному параметру — эффективному магнитному моменту $\mu_{\text{эфф}}$ ([4]) (см. табл. 1). Значения $\mu_{\text{эфф}}$ вычислялись по формуле ([4])

$$1/T_1 = C\mu^2_{\text{эфф}}N,$$

где C — коэффициент, включающий зависимость от температуры. Значения $\mu_{\text{эфф}}$ в табл. 1 получены из приведенной формулы с коэффициентом C, условно выбранным так, чтобы для ацетоновых растворов $Mn(NO)_2 \cdot 6H_2O$ выполнялось равенство $\mu_{\text{эфф}_1} = \mu_{\text{ст}} = 5{,}9\ \mu_B$ ($\mu_{\text{ст}}$ — статический магнитный момент из измерений восприимчивости водных растворов)**. При этом и для растворов солей меди получаются значения $\mu_{\text{эфф}_1} \simeq \mu_{\text{ст}}$, но для растворов солей трехзарядных ионов (Fe, Cr) $\mu_{\text{эфф}_1}$ оказываются сильно заниженными против соответствующих статических значений (см. табл. 1). С другой стороны, если принять, что эффективный и статический моменты для ацетоновых растворов $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (см. $\mu_{\text{эфф}_2}$ в табл. 1), то и для растворов второго трехзарядного иона — хрома получается $\mu_{\text{эфф}_2} \simeq \mu_{\text{ст}}$, но для растворов солей двухзарядных ионов — марганца и меди $\mu_{\text{эфф}_2} \gg \mu_{\text{ст}}$***. Из разобранной закономерности выпадают ацетоновые растворы солей кобальта и никеля, для которых оказалось $\mu_{\text{эфф}_1} \ll \mu_{\text{ст}}$ $\mu_{\text{эфф}_2} \ll \mu_{\text{ст}}$. Аналогичное положение отмечалось и при исследовании водных растворов указанных солей ([4-6]). Основная причина состоит, вероятно, в исключительно быстрой релаксации электронных спинов Co^{2+} и Ni^{2+} ($\rho \lesssim 10^{-11}$ сек.)****.

Закономерная зависимость времени релаксации T_1 от заряда парамагнитных частиц для ацетоновых растворов хрома, марганца, железа и меди не случайна. Так же как и большие времена T_1, полученные для всех ацетоновых растворов ($T_1/T_{1\,\text{водн}} \gg 1$), она указывает на наличие сольватов, непроницаемых (по крайней мере, за время $\lesssim T_1$) для протонов растворителя. Чем выше заряд парамагнитных ионов, тем больше толщина сольватирующих слоев, а, следовательно, бо́льшими должны быть и расстояния протон-ионных сближений. В результате магнитное дипольное взаимодействие между этими частицами оказывается соответственно ослабленным, что увеличивает время релаксации T_1.

---

* Подробное описание экспериментальной техники содержится в ([3]).

** В пределах точности, имеющей смысл при сопоставлении $\mu_{\text{эфф}}$ и $\mu_{\text{ст}}$, использование $\mu_{\text{ст}}$ из измерений в водных растворах мы сочли допустимым.

*** Необходимо подчеркнуть, что все значения $\mu_{\text{эфф}_1}$ и $\mu_{\text{эфф}_2}$ в табл. 1 вследствие произвольного задания коэффициента C носят чисто условный характер и предназначены лишь для сравнительной характеристики интенсивности влияния парамагнитных солей на релаксацию протонов в одном и том же растворителе — ацетоне.

**** Для водных растворов это было установлено однозначно ([1]).

Наконец, остановимся еще на одной особенности релаксации в ацетоновых растворах. На примере антипириновых комплексов трехвалентного железа было изучено влияние химического комплексообразования. Найдено, что, в противоположность водным растворам, где экранирование ионов Fe^{3+} молекулами антипирина вызывает шестикратное удлинение времени T_1 [3], в ацетоновых растворах $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ образование комплексов с антипирином на релаксацию протонов почти не влияет. Объяснение однозначно следует из сказанного выше: основная масса протонов, не будучи в состоянии проникнуть свозь сольватирующие слои молекул ацетона, «не знает» об изменениях, происходящих в непосредственном окружении парамагнитных частиц.

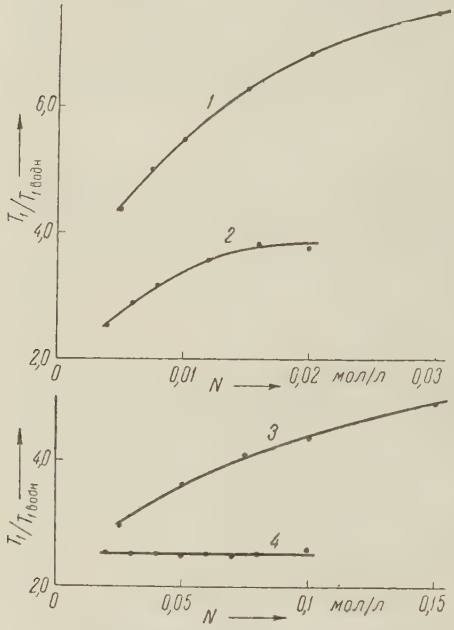


Рис. 1. Отношение времени релаксации в спиртовом растворе T_1 к времени релаксации в равномолярном водном растворе $T_{1\,водн}$ как функция концентрации растворов N, *1* — раствор соли $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$; *2* — $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; *3* — $CuCl_2 \cdot 2H_2O$; *4* — $CuCl_2$. Для предупреждения гидролиза спиртовые растворы $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ подкислялись концентрированной азотной кислотой

Допустив пропорциональностьвремени T_1 кубу эффективного расстояния протон-ионных сближений [1], находим, что сольватная атмосфера в ацетоновых растворах по своему экранирующему действию примерно эквивалентна стационарной оболочке из двух-трех слоев молекул растворителя.

4. С изложенной точки зрения становятся понятными и результаты измерений в спиртовых растворах. И здесь для растворов солей трехвалентого железа отношение $T_1/T_{1\,водн}$ намного больше, нежели для растворов солей двухвалентного марганца (рис. 1, *1* и *2*), несмотря на примерное равенство статических моментов. Так же как в ацетоновых растворах, особенно велико отношение $T_1/T_{1\,водн}$ для растворов солей трехвалентного хрома (для спиртовых растворов $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ $T_1/T_{1\,водн} \simeq \simeq 14{,}2$). Имеет место и аномально низкая эффективность солей кобальта и никеля и т. д.

Важным отличительным свойством спиртовых растворов является то, что для них отношение $T_1/T_{1\,водн}$ интенсивно убывает с уменьшением кон-

Таблица 1

Релаксационные параметры протонов в ацетоновых растворах парамагнитных солей ($H_0 \sim 2300$ эрст; $T \sim 290°$ К)

Соль	Интервал концентраций в мол/л	$T_1N \cdot 10^2$ в сек·мол/л	$T_1/T_{1\,водн}$	$\mu_{эфф_1}$ в ед. μ_B	$\mu_{эфф_2}$ в ед. μ_B	$\mu_{ст}$ в ед. μ_B (из измерений в водных растворах)
$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	0,05÷0,1	0,87±0,02	45	2,66	3,79	3,8
$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0,02÷0,05	0,177±0,002	12,3	5,9**	8,4	5,9
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$*	0,01÷0,05	0,36±0,00	25	4,14	5,9**	5,9
$Co(N_3O)_2 \cdot 6H_2O$	0,15÷0,5	5,8±0,5	7,68	1,03	1,47	5,0
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0,2 ÷0,5	4,62±0,25	15,6	1,15	1,65	3,1
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$*	0,05÷0,5	1,43±0,09	12,5	2,07	2,96	2,0
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	0,025÷0,1	1,46±0,07	12,8	2,05	2,92	2,0

* Соли, растворы которых во избежание гидролиза подкислялись концентрированной азотной кислотой.

** Условно.

центрации N (рис. 1, *1*, *2* и *3*). По-видимому, при растворении кристаллогидратов солей в абсолютном спирте значительное количество кристаллизационной воды удерживается во внутренних координационных сферах парамагнитных частиц, способствуя образованию более диссоциированных, следовательно, и лучше сольватированных ионных форм. По мере уменьшения N общее содержание вносимой в раствор воды падает, в результате все бо́льшую долю ее поглощает спирт. Последнее приводит к понижению степени диссоциации и соответственному уменьшению времени T_1. Характерно, что для спиртовых растворов кристаллогидратов солей трехвалентного хрома, прочно координирующего воду ([7]), $T_1/T_{1\,\text{водн}} \simeq \text{const}$ вплоть до весьма высоких разведений.

Дополнительно к растворам кристаллогидратов были исследованы спиртовые растворы безводного хлорида меди (рис. 1, *4*). Как можно было ожидать, отношение $T_1/T_{1\,\text{водн}}$ для этих растворов не зависит от концентрации N и имеет значение, к которому с уменьшением концентрации стремится $T_1/T_{1\,\text{водн}}$ спиртовых растворов $CuCl \cdot 2H_2O$.

Хотя в молекуле спирта всего один (гидроксильный) протон участвует в быстром водородном обмене, отношения $T_1/T_{1\,\text{водн}}$ для спиртовых растворов, как правило, в несколько раз ниже, чем для ацетоновых. Можно предполагать, что косвенное магнитное взаимодействие гидроксильного протона с остальными протонами молекулы ([8]) вызывает существенное положение их спиновой температуры T_s.

Результаты этой работы показывают, что в явлении протонного резонанса в парамагнитных растворах при отсутствии быстрого водородного обмена среди всех или большей части протонов эффекты, связанные с наличием упорядочения в ближайшем окружении парамагнитных частиц, проявляются весьма грубо, определяя как характер поведения, так и сам порядок величин измеряемых релаксационных параметров.

Автор приносит благодарность Б. М. Козыреву за ценные советы.

Физико-технический институт
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
18 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. И. Ривкинд, ДАН, **102**, № 6, 1107 (1955). [2] А. И. Ривкинд, ДАН, **112**, № 2, 239 (1957). [3] А. И. Ривкинд, Журн. неорг. хим., **2**, в. 6, 1263 (1957). [4] N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Round, Phys. Rev., **73**, 679 (1948). [5] R. L. Conger, P. W. Selwood, J. Chem. Phys., **20**, 383 (1952). [6] Б. М. Козырев, А. И. Ривкинд, ЖЭТФ, **27**, в. 1 (7), 69 (1954). [7] R. A. Plane, H. Taube, J. Phys. Chem., **56**, 33 (1952). [8] N. F. Ramsey, E. M. Purcell, Phys. Rev., **85**, 143 (1952).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. М. СКУРАТОВ, А. А. СТРЕПИХЕЕВ и М. П. КОЗИНА

О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПЯТИ- И ШЕСТИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком А. А. Баландиным 25 V 1957)

Известно много примеров того, что пятичленные гетероциклические соединения оказываются значительно более реакционноспособными, чем шестичленные соединения того же ряда. Так, тетрагидрофуран является более реакционноспособным, чем тетрагидропиран, пятичленные глюкозиды оказываются во много раз более реакционноспособными, чем шестичленные, а пятичленные γ-моносахариды, в отличие от шестичленных, настолько неустойчивы, что даже не выделены в свободном состоянии, и существуют только их производные.

Причины такого различия в реакционной способности соединений в данном гомологическом ряду естественно искать в термодинамике. Для обоснования этого утверждения следовало бы определить величины изменения изобарно-изотермического потенциала в соответствующих реакциях. К сожалению, в настоящее время это затруднено главным образом потому, что отсутствуют данные по энтропиям. Однако на примерах лактамов и формалей ([1,2]) показано, что способность этих соединений к полимеризации изменяется симбатно с их так называемой энтальпией циклизации, т. е. разностью энтальпии данного циклического соединения и рассчитанной аддитивно энтальпией звена соответствующего полимера. Отсюда следует, что энтальпия циклизации может в известной мере характеризовать реакционную способность данного циклического соединения при его превращениях в линейные соединения.

Основным вопросом данной работы являлось распространение этого вывода на γ- и δ-формы моносахаридов, полимеризация которых может играть значительную роль при биосинтезе природных соединений. Попутно в работе удалось выяснить и некоторые другие вопросы, представляющие, как нам кажется, существенный интерес.

Вычисление энтальпии циклизации данного циклического соединения может быть проведено двумя путями: 1) сравнением экспериментально определенной теплоты сгорания этого соединения с его теплотой сгорания, рассчитанной аддитивно по инкрементам соответствующих групп; 2) сравнением теплоты сгорания пяти- и шестичленного соединений данного ряда.

Если принять, как это показано во многих случаях, энтальпию циклизации шестичленного цикла равной нулю, то можно определить энтальпию циклизации пятичленного цикла по формуле:

$$-\Delta H_{\text{ц}} = (-\Delta H_{\text{сгор 5-чл}} + A) - (-\Delta H_{\text{сгор 6-чл}}),$$

где A — инкремент теплоты сгорания группы, на которую разнятся 6- и 5-членные циклы.

Таким образом, экспериментально определяемыми величинами являлись теплоты сгорания соответствующих соединений. Во всех случаях, где это оказалось возможным, теплоты сгорания приводились к газообразному состоянию. Теплоты испарения вычислялись по эмпирическим и полуэмпирическим соотношениям ([3–5]).

Калориметрическая установка и методика изменения теплот сгорания подробно описаны ранее ([6]). Теплоты сгорания исследуемых веществ, как твердых, так и жидких, за исключением *н*-дибутилового эфира, получены с точностью 0,02—0,03% (среднее отклонение от среднего арифметического). Жидкие вещества сжигались в тонкостенных стеклянных ампулах весом 0,15—0,25 г. Часть объектов исследования, а именно: αd- и βd-CH_3-глюкопиранозиды (δ-форма), βd-CH_3-глюкофуранозид (γ-форма) и 2-метоксиситетрагидропиран были синтезированы нами. Методы получения этих веществ описаны в литературе ([7-10]). Остальные вещества имелись в готовом виде и подвергались лишь тщательной очистке. Для всех исследуемых веществ определялись физико-химические константы, которые хорошо совпадали с литературными данными. В табл. 1 приводятся теплоты сгорания всех исследованных нами веществ.

Во второй графе табл. 1 даны в ккал $_{15°}$ изменения энтальпии при изотермическом (20°) сгорании исследуемых веществ в твердом или жидком состоянии при давлении в 1 атм. и при образовании в качестве продуктов реакции газообразной CO_2 и жидкой H_2O — также при давлении в 1 атм. В третьей графе приводятся рассчитанные теплоты испарения и в последней графе — теплоты сгорания для газообразного состояния.

Таблица 1

Вещество		$-\Delta H_c^{20}$, ккал/моль	Теплота испарения, ккал/моль	$-\Delta H_c^{20}{}_{(г)}$, ккал/моль
Тетрагидрофуран	(ж)	598,0±0,1	7,8	605,8
Тетрагидропиран	(ж)	750,1±0,2	8,5	758,6
н-Дибутиловый эфир	(ж)	1277,5±0,8	11,2	1288,7
αd-Глюкоза	(т)	670,3±0,1	—	—
2-Метокситетрагидропиран	(ж)	868,8±0,3	10,2	879,0
δ-Оксивалеральдегид	(ж)	697,2±0,2	—	—
αd-Ксилоза	(т)	559,2±0,2	—	—
αd-CH_3-метилглюкопиранозид	(т)	842,1±0,2	—	—
βd-CH_3-метилглюкопиранозид	(т)	841,1±0,1	—	—
βd-CH_3-метилглюкофуранозид	(ж)	849,4±0,2	—	—

Полученные нами данные позволяют сделать ряд заключений.

1. На примере простейших кислородсодержащих гетероциклов — тетрагидропирана и тетрагидрофурана — сравнением экспериментальных и аддитивно вычисленных теплот сгорания удалось показать, что энтальпия циклизации 6-членного цикла близка к нулю, а 5-членного составляет около 5 ккал (ранее это показано для цикланов и циклических формалей ([2])). Из разности теплот горения *н*-дибутилового эфира и *н*-октана ([11]) вычислен необходимый для аддитивного расчета инкремент атома кислорода (—28,8 ккал/моль). Икремент группы — CH_2— принят равным 157,4 ккал/моль ([11]). Расчет проведен двумя указанными выше путями для газообразного состояния.

а. Энтальпия циклизации — $\Delta H_ц = -\Delta H_{сгор.\,оп} - (-\Delta H_{сгор.\,адд})$, где — $-\Delta H_{сгор.\,адд} = 157{,}4\,n + (-28{,}8)$, n — число групп — CH_2 —. При таком расчете величина $-\Delta H_ц$ для тетрагидропирана оказывается равной 0,4 ккал/моль ($758{,}6_{оп} - 758{,}2_{адд}$), а для тетрагидрофурана 5 ккал/моль (605,8—600,8).

б. Для пятичленного цикла энтальпия циклизации также может быть рассчитана из следующего соотношения:

$$-\Delta H_ц = (-\Delta H_{сгор.\,5\text{-}чл} + 157{,}4) - (-\Delta H_{сгор.\,6\text{-}чл}) = (605{,}8 + 157{,}4) - 758{,}6 = 4{,}6 \text{ ккал/моль}$$

Полученные в обоих случаях результаты близки, так как теплоты сго-

рания тетрагидропирана экспериментальная и вычисленная почти совп
дают.

2. Переходя к определению теплоты сгорания углеводов и бли
ких к ним по строению веществ, мы считали необходимым провери
методику на примере какого-либо чистого вещества этого класса. В к
честве такого вещества была взята αd-глюкоза. Теплота ее горения п
нашим измерениям (см. табл. 1) — $\Delta H_c^{20} = 670{,}3$ ккал/моль, а по данны
Хаффмана и Фокса ([12]), приведенная к нашим условиям, — ΔH_c^{20} =
= 670,18 ккал/моль. Различие составляет 0,02%.

3. Далее следовало показать правомерность проводимого простейше
аддитивного расчета для углеводов, молекулы которых содержат больш
количество полярных функциональных групп. Для этого были определен
теплоты горения 2-метокситетрагидропирана, δ-оксивалеральдегид
αd-CH_3-глюкопиранозида и αd-ксилозы и проведены следующие расчеты

а. Рассчитан инкремент замещения атома водорода у первого углеро
ного атома на метильный радикал из сравнения теплот горения 2-метоксите
рагидропирана и δ-оксивалеральдегида: 868,8—697,2 = 171,6 ккал/мол
и αd-CH_3-глюкопиранозида и αd-глюкозы: 842,1—670,3 = 171,8 ккал/моль
Изменение в строении кольца в данном случае не влияет на величину этог
инкремента.

б. На основании данных по теплоте горения αd-ксилозы рассчитывалас
теплота горения αd-глюкозы. Инкремент группы $>C<^{H}_{OH}$ (111,8 ккал/моль
оценивался из сравнения теплот горения n-гексанола (950,6 ккал/моль
и n-пентана (838,8 ккал/моль) в жидком состоянии ([11], [13]). Рассчитанная
величина оказалась 671,0 ккал/моль, экспериментальная 670,3 ккал/моль
Подобные расчеты показали возможность применения простейших адди
тивных расчетов для класса углеводов.

4. Таким образом, можно считать, что и в случае углеводов энтальпи
циклизации 6-членного цикла будет близка к нулю. Это позволяет оценит
энтальпию циклизации пятичленного цикла βd-CH_3-глюкофуранозида путе
сравнения теплоты его горения с теплотой горения шестичленного цикл
βd-CH_3-глюкопиранозида (849,4—841,1 = 8,3 ккал/моль). Однако получен
ную разность нельзя рассматривать как энтальпию циклизации βd-CH_3
глюкофуранозида ввиду различия в агрегатном состоянии сравниваемы
веществ. Можно принять энтальпию кристаллизаци βd-CH_3-глюкопиранозид
равной энтальпии кристаллизации αd-CH_3-глюкопиранозида, которая п
литературным данным составляет около 3 ккал/моль ([14]). Тогда энтальпи
циклизации пятичленного цикла (γ-форма) составит около 5 ккал/моль. Эт
позволяет объяснить повышенную реакционную способность 5-членног
цикла, например, в случае гидролиза этих соединений, невозможность выде
ления в свободном состоянии γ-моносахаридов (фураноз) и делает до некото
рой степени обоснованным предположение о возможности образования в при
роде высших углеводов путем полимеризации соответствующих низкомоле
кулярных циклических соединений.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Стрепихеев, С. М. Скуратов и др., ДАН, **102**, № 1, 105 (1955)
[2] С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев, и др., ДАН, **117**, № 2 (1957). [3] F. Klages, Chem. Ber., **82**, 358 (1949). [4] K. M. Watson, Ind. and Eng. Chem., **23** 362 (1931); **39**, 401 (1943). [5] W. Heukelom, Rec. Trav. Chim., **68**, 661 (1949)
[6] С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев и др., Уч. зап. МГУ, **164**, 73 (1953)
[7] F. S. Patterson, I. Robertson, J. Chem. Soc., **1929**, 300. [8] J. Dall, J. Am. Chem. Soc., **37**, 2745 (1915). [9] I. H. Ferguson, J. Am. Chem. Soc., **54**, 4088 (1932).
[10] W. N. Haworth, C. R. Porter, J. Chem. Soc., **1929**, 2796. [11] E. I. Prosen, F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand., **34**, 263 (1945). [12] H. M. Huffman, S. W. Fox, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1400 (1938). [13] F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand., **13**, 189 (1943). [14] W. S. Wieb, E. B. Nicholson, J. Chem. Soc., **1955**, 2714.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ и В. В. МАЛАХОВ

МЕТОД ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПОРОШКООБРАЗНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

В ряде работ [1] указывалось на возможность образования проводящих «мостиков» в суспензиях проводников и полупроводников в диэлектриках при достижении на электродах определенного «критического» напряжения. Для платины проводимость обнаруживалась уже при $E_{кр} = 20$ в/см.

Проводя измерения сопротивления платиновых суспензий, мы убедились, что оно колеблется в пределах от нескольких ом до сотен ом. Воспроизводимых значений получить не удалось. С другой стороны, было замечено, что по мере оседания суспензии сопротивление ее упорядочивается. В связи с этим возникла мысль измерять сопротивление металлических порошков после их оседания.

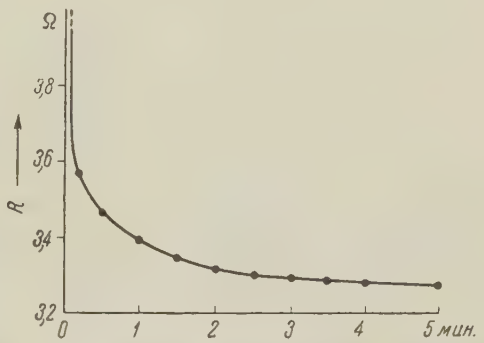


Рис. 1. Изменение сопротивления скелетного никеля при оседании

Объектами исследования были избраны скелетный никель и платиновая чернь, в качестве растворителя взят *н*-гептан, обладающий низкой удельной электропроводностью ($1 \cdot 10^{-13}$ ом$^{-1}$ · см$^{-1}$). Опыты проводились также в бензоле, 96% спирте и ледяной уксусной кислоте.

В основу ячейки для определения электропроводности порошков была положена каталитическая «утка». На уровне ее дна впаивались электроды — две платиновые проволочки длиной по 6 см, с расстоянием между ними в 5 мм. Измерение сопротивления производилось мостом постоянного тока (тип УМВ), при напряжении батареи в 6 в.

Оказалось, что высокая проводимость активного никелевого порошка обусловлена находящимся в нем водородом. У свежеприготовленного скелетного никеля сопротивление может варьировать от нескольких ом до тысячи ом, а порошок, простоявший несколько дней под спиртом, может вообще не проводить тока. Однако при насыщении порошка водородом сопротивление его падает до тех пор, пока порошок поглощает водород, после чего устанавливается определенное низкое значение сопротивления, условно названное нами «сопротивлением насыщения».

При встряхивании система не проводит тока, но уже через 10 сек. после прекращения встряхивания можно измерить сопротивление порошка, медленно падающее во времени (рис. 1).

Это изменение связано как с уплотнением образующегося осадка, так и с увеличением общего числа осевших частиц.

Сопротивление скелетного никеля прямо пропорционально расстоянию между электродами и закономерно уменьшается с увеличением взятой на-

вески порошка. Для каждой навески получаются аналогичные кривые осе дания, каждой из которых соответствует свое «сопротивление насыщения» (0,75 г 3,5 Ω, 1 г 2,5 Ω, 3 г 0,8 Ω, 15 г 0,4 Ω).

Было изучено влияние кислорода, ацетилена, метилэтилацетиленилкар бинола на сопротивление 0,75 г насыщенного водородом порошка скелетного никеля при 20°. Во всех случаях снятие водорода с поверхности катализато ра этими веществами приводило к увеличению его сопротивления. При про пускании тока ацетилена через взвесь скелетного никеля в н-гептане со

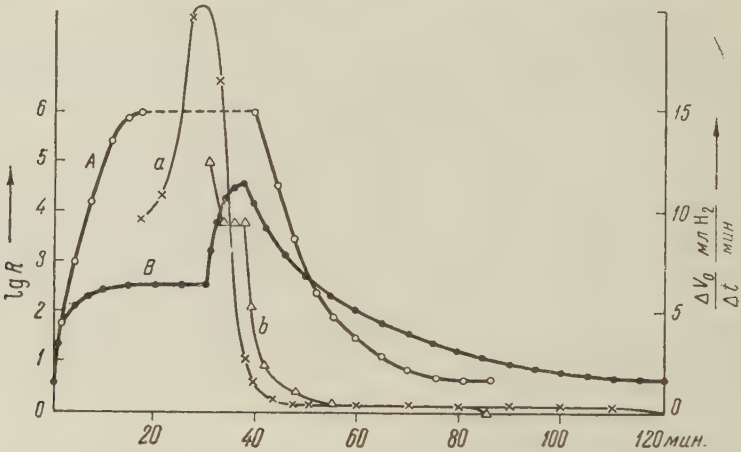


Рис. 2. Изменение сопротивления скелетного никеля при гидрировании ацетилена (*А*) и метилэтилацетиленилкарбинола (*Б*). Кинетические кривые для ацетилена (*а*) и карбинола (*б*)

противление катализатора резко возрастает и в течение 15—20 мин. достигает миллиона ом и остается на этом уровне. Если затем вытеснить ацетилен из газовой фазы водородом и проводить гидрирование адсорбированного ацетилена и продуктов частичной его полимеризации, то водород поглощается с большой скоростью, не оказывая вначале влияния на проводимость порошка (см. рис. 2, *А*, *а*). Только после обесцвечивания раствора наблюдается резкое падение скорости поглощения водорода и такое же резкое увеличение проводимости порошка. Примерно через 30 мин. после начала гидрирования устанавливается «сопротивление насыщения».

При встряхивании порошка на воздухе сопротивление также достигает миллиона ом, причем, если контакт с воздухом был непродолжительным, то при насыщении водородом основная масса его поглощается при сопротивлении в 1 МΩ, а остальная, меньшая часть — при «сопротивлении насыщения». Весь процесс насыщения продолжается несколько минут. При длительном контакте с кислородом последующее насыщение водородом затягивается на 2—3 часа и основная часть водорода поглощается при «сопротивлении насыщения» (рис. 2, *Б*, *б*).

При внесении в «утку» в атмосфере азота метилэтилацетиленилкарбинола сопротивление порошка растет и достигает постоянного значения, соответствующего доле снятого водорода. При последующем гидрировании сопротивление даже несколько возрастает при интенсивном поглощении водорода и затем резко падает. Гидрирование карбинола за счет водорода газовой фазы также приводит к значительному росту сопротивление порошка, пока водород поглощается с значительной скоростью. Характерно, что для скелетного никеля скачок сопротивления от 10 до 1 000 000 Ω происходит при снятии всего лишь 15% сорбированного им водорода (18 мл H_2 на 1 г скелетного никеля).

Очевидно, это адсорбированный на поверхности водород (возможно молекулярный), который и определяет механизм высокой проводимости порошка

никеля. Его количество, определенное методом электропроводности, хорошо согласуется с данными потенциометрических измерений ([2]). При гидрировании на скелетном никеле почти всегда сопротивление находится в области, соответствующей снятию более 15% водорода. Исключение составляет циклогексен. Аналогичные результаты были получены с платиновой чернью. Однако, в отличие от никеля, кислород повышает сопротивление только до 2000 Ω.

С ростом температуры, как это видно из рис. 3, проводимость Ni'- и Pt-порошков в координатах $\lg \sigma\left(\frac{1}{T}\right)$ растет прямолинейно, а абсолютная величина этого изменения зависит от природы адсорбированного на поверхности вещества. В случае никеля проводимость начинает падать после 50°, а в случае платины она растет и выше 70°.

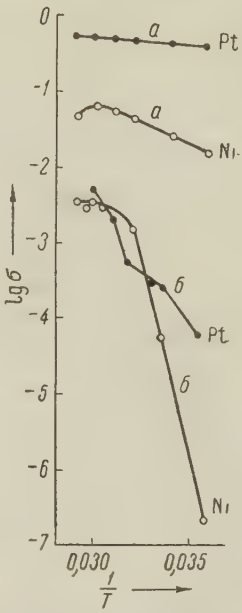


Рис. 3. Зависимость электропроводности склетного никеля и платиновой черни от температуры. *а* — порошок насыщен водородом, *б* — водород с поверхности порошка частично снят

Ход температурной кривой электропроводности скелетного никеля и платиновой черни является характерным для полупроводников ([3]). Наклон прямолинейного участка позволяет рассчитать энергию диссоциации носителей тока. В случае скелетного никеля и платиновой черни такая энергия оказывается весьма близкой к энергиям активации водорода и непредельных соединений на этих катализаторах. Для скелетного никеля в *н*-гептане, когда его поверхность покрыта водородом, энергия диссоциации носителей тока равна 1200 кал/моль, а когда водород удален с поверхности непредельным соединением, она достигает 9000 кал/моль.

Если учесть, что для скелетного никеля после 45—50° часто наблюдаются отрицательные температурные коэффициенты в реакциях гидрирования, а для платины такой коэффициент характерен при температурах выше 100°, то можно прийти к выводу о связи электропроводности этих катализаторов с их каталитической активностью. Причем, если не вся масса частицы катализатора, то по крайней мере ее поверхностные слои проявляют полупроводниковые свойства. Адсорбирующиеся на поверхности порошков водород или непредельное соединение могут играть роль поверхностных примесей, от донорного или акцепторного характера которых зависит абсолютная величина проводимости этих катализаторов ([3]).

Можно отметить, что удельная проводимость этих порошков, рассчитанная для слоя 6 см × 1 мм в случае адсорбции на их поверхности водорода, имеет величину порядка 10^{-2} ом$^{-1}$·см$^{-1}$ и уменьшается в случае адсорбции непредельного соединения на 6 порядков, что является характерным для полупроводников. Предлагаемый метод, отличаясь высокой чувствительностью, позволяет судить о концентрации реагирующих веществ на поверхности катализаторов и изучать закономерности адсорбции непредельных соединений. С помощью метода показано, что изменение электропроводности порошкообразных металлов характерно для полупроводников и связано с их каталитической активностью.

Поступило
1 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. Г. Гиндин, И. Н. Путилова, Л. М. Мороз, ДАН, **94**, № 2, 277 (1954). [2] Д. В. Сокольский, Вестн. АН КазССР, № 11 (80) (1951). [3] А. Ф. Иоффе, Полупроводники в современной физике, Изд. АН СССР, 1954. [4] Ф. Ф. Волькенштейн, Усп. физ. наук, **40**, в. 2, 249 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. М. ЭМАНУЭЛЬ и Е. Т. ДЕНИСОВ

О ПРИНЦИПИАЛЬНОЙ ВОЗМОЖНОСТИ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА В ФЕНОЛ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 15 V 1957)

Недавно один из нас (1) поставил вопрос о целесообразности перевода ряда процессов высокотемпературного газофазного окисления на режимы низкотемпературного жидкофазного окисления при использовании для стимулирования реакции принципа газового инициирования.

Эффективность данного предложения была иллюстрирована на примере окисления *н*-бутана в сжиженном состоянии при температурах, близких к критической. Существует, однако, много других процессов, в которых глубокое деструктивное окисление, характерное для высокотемпературных реакций в газовой фазе, служит основным препятствием на пути получения ценных кислородсодержащих продуктов путем прямого окисления. К числу таких процессов, несомненно, относится реакция окисления бензола в фенол. Бензол — один из наиболее трудно окисляющихся углеводородов. Устойчивость бензола к окислению молекулярным кислородом связана прежде всего с большой прочностью C — H-связей в молекуле этого углеводорода (102 ккал/моль). Окисление в газовой фазе протекает с заметной скоростью лишь при температурах 600 — 700°. При этом наряду с образованием небольших количеств фенола, получаются смолы и весьма большие количества продуктов глубокого горения — CO, CO_2 и вода (2,3).

С аналогичной картиной приходилось иметь дело и при окислении *н*-бутана в газовой фазе. Для проведения процесса требовалась температура около 400°, при которой также наблюдалось глубокое бесполезное горение углеводорода. Положение существенно менялось при проведении реакции окисления сжиженного бутана. В этом случае процесс развивался уже при 130—150° с образованием исключительно продуктов «мягкого» окисления — уксусной кислоты и метилэтилкетона.

Можно было надеяться, что и попытка провести процесс окисления бензола в жидкой фазе при температурах, близких к критической, также приведет к положительным результатам. Поскольку для бензола $t_{кр} = 288°$, $p_{кр} = 48$ атм., мы попытались зарегистрировать окисление бензола при температурах 230—270° и при давлении 50 атм.

Опыты проводились в автоклавной установке для окисления углеводородов в жидкой фазе под давлением. В каждом опыте в реактор загружалось 200 мл бензола. Окисление проводилось кислородом азот-кислородной смеси состава 1 : 1 при скорости ее пропускания 20 л/час. По ходу процесса отбирались пробы окисленного бензола и анализировались на содержание фенола. С помощью фотоколориметра измерялась также оптическая плотность окисленного бензола, которая характеризовала накопление смол.

Опыты показали, что при 250° окисление бензола в жидкой фазе протекает с заметной скоростью. В результате окисления образуются фенол и смолы. Кинетическая кривая накопления фенола имеет S-образный ха-

рактер. Однако максимальная концентрация фенола в этом процессе невелика и составляет всего 0,16 мол.%. Кинетическая кривая накопления фенола в этом опыте показана на рис. 1 (кривая *3*).

К неожиданному результату привел опыт со стеаратом кобальта, взятым в качестве катализатора. Известно, что этот катализатор ускоряет окисление многих углеводородов. Однако окисление бензола со стеаратом кобальта при 250° показало, что в данном случае этот катализатор направляет реакцию в сторону конденсации бензола с образованием сажи, а фенол образуется в небольшом количестве. Максимальная концентрация фенола при окислении в присутствии стеарата кобальта равна 0,11 мол. %, т. е. меньше, чем в некатализированном окислении (рис. 1, кривая *1*).

Опыты по окислению бензола в присутствии небольших количеств таких легко окисляющихся веществ, как циклогексан и циклогексанон, показали ускоряющее воздействие их на окисление бензола. Эти процессы представляют собой сопряженное окисление двух веществ, при котором легко окисляющееся вещество индуцирует окисление бензола. На рис. 2 показаны кинетические кривые образования фенола и адипиновой кислоты при окислении бензола с добавкой 1 мол.% циклогексанона. В этом случае достигается гораздо большая максимальная концентрация фенола, составляющая 0,5 мол.%. Ход кинетических кривых образования адипиновой кислоты и фенола практически параллелен, и торможение образования обоих продуктов происходит одновременно.

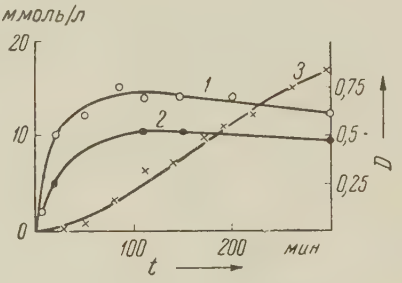


Рис. 1. Окисление бензола при 250° в присутствии 0,15 мол. % St_2Co и 2% циклогексана. *1* — кинетическая кривая накопления фенола; *2* — изменение оптической плотности; *3* — кинетическая кривая накопления фенола в опыте без катализатора при 250°

Интересно отметить, что «затухание» этого процесса связано не с израсходованием добавки индуктора (к концу реакции остается непрореагировавшим 0,3 мол.% циклогексанона), а с самоторможением реакции продуктами окисления бензола. Наилучшие выхода фенола были получены в опытах с газовым инициированием процесса двуокисью азота. В этих опытах воздух, обогащенный кислородом, перед поступлением в реактор пропускался через ловушку с жидкой двуокисью азота, где он насыщался NO_2. Содержание NO_2 составляло 2 объемн. %.

На рис. 3 показаны кинетические кривые накопления фенола в окисляющемся бензоле в опыте без инициирования при 250° (кривая *3*) и в опытах с инициированием при разных температурах (кривые *1* и *2*). Из рисунка видно, что применение газового инициирования позволяет ускорить образование фенола и повысить его максимальную концентрацию с 0,16 до 0,8% при 250° и до 1,1% при 267°. Наряду с фенолом в опытах с газовым инициированием наблюдалось образование нитробензола.

Полученные экспериментальные данные по окислению бензола говорят о том, что процесс является цепной вырожденно-разветвленной ([4]) самозатормаживающейся реакцией. Кинетические данные хорошо согласуются со следующим механизмом. Зарождение цепей в реакции осуществляется в результате действия инициатора со скоростью w_0 и в результате вырожденного разветвления на промежуточном продукте P со скоростью $k_3[P]$. Обрыв цепей происходит в результате рекомбинации свободных радикалов со скоростью $k_4 n^2$. По методу стационарных концентраций общая концентрация свободных радикалов равна $n = \sqrt{\frac{w_0 + k_3[P]}{k_4}}$.

Пусть промежуточный продукт цепным путем превращается в конечный продукт К. Конечный продукт, реагируя с радикалами, приводит к замене части активных радикалов на менее активные, способные реагировать с промежуточным продуктом, но не взаимодействующие с исходным углеводородом. Анализ такой схемы дает для скоростей накопления промежуточного и конечного продукта следующие дифференциальные уравнения (в безразмерных переменных)

$$\frac{d\pi}{d\tau} = \frac{\omega_0 + \pi}{\sqrt{\omega_0 + \pi} + \alpha\xi} - \pi\sqrt{\omega_0 + \pi}$$

$$\frac{d\xi}{d\tau} = \pi\sqrt{\omega_0 + \pi},$$

где

$$\pi = \frac{[\mathrm{P}]}{p_{\max}}; \quad p_{\max} = \frac{k_1[\mathrm{RH}]}{k_2}; \quad \xi = \frac{[\mathrm{K}]}{p_{\max}};$$

$$\omega_0 = \frac{w_0}{k_3 p_{\max}}; \quad \tau = k_2\sqrt{\frac{k_3 p_{\max}}{k_4}}\,t; \quad \alpha = \frac{k_5 p_{\max}}{k_4}$$

k_1 — константа скорости реакции активных радикалов с углеводородом;
k_2 — константа скорости реакции радикалов с промежуточным продуктом;
k_5 — константа скорости активных радикалов с конечным продуктом.

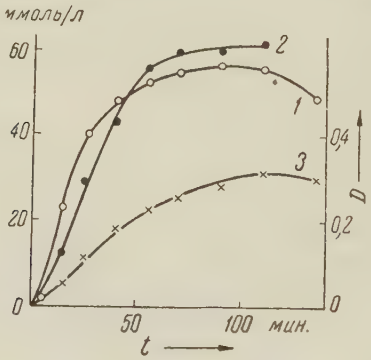


Рис. 2

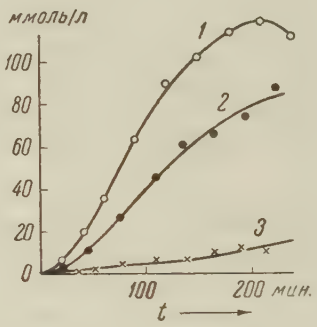


Рис. 3

Рис. 2 Кинетические кривые накопления фенола (*1*), образования дикарбоновых кислот из циклогексанона (*2*) и изменение оптической плотности реагирующей смеси (*3*) при окислении бензола с добавкой 1 мол. % циклогексанона при 250°

Рис. 3. Кинетические кривые накопления фенола в опытах по окислению бензола при непрерывном газовом инициировании двуокисью азота для различных температур: *1* — 267°; *2* — 250°; *3* — кинетическая кривая накопления фенола при 250° в опыте без инициирования

Член $\frac{\omega_0 + \pi}{\sqrt{\omega_0 + \pi} + \alpha\xi}$ в первом уравнении характеризует скорость образования промежуточного продукта в результате реакции активных радикалов с углеводородом. Видно, что в ходе реакции с увеличением концентрации конечного продукта эта скорость уменьшается. Член $\pi\sqrt{\omega_0 + \pi}$ характеризует расходование промежуточного продукта. Видно, что максимальная концентрация промежуточного продукта тем больше, чем больше скорость инициирования цепей ω_0. Если $w_0 \gg k_3[\mathrm{P}]$ и, следовательно, $\omega_0 \gg \pi$, так что $\sqrt{\omega_0 + \pi} \approx \sqrt{\omega_0}$, то $\pi_{\max} = \frac{\sqrt{\omega_0}}{\sqrt{\omega_0} + \alpha\xi}$. Такая качественная зависимость и получена нами в опытах с газовым инициированием, применение которого позволяет в несколько раз повысить максимальную концентрацию фенола в реакции. Кинетические кривые π, построенные путем графического интегрирования полученной нами системы двух дифференциальных уравнений, имеют S-образный вид с отчетливо выраженным максимумом.

Именно такой вид имеют кинетические кривые накопления фенола в наших опытах.

Таким образом, в результате настоящего исследования показана принципиальная возможность окисления бензола в фенол в жидкой фазе при температурах, близких к критической, с применением принципа газового инициирования, дающего наилучшие результаты. Одновременно становятся ясными перспективы дальнейших исследований — необходимо изыскивать способы снятия эффектов самоторможения процесса.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
15 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. М. Эмануэль, ДАН, **111**, 1286 (1956). [2] И. И. Иоффе и др., ЖФХ, **38**, 1386, 1395, 1555 (1954). [3] R. G. W. Norrish, F. R. S. Taylor, G. W. Taylor, Proc. Roy. Soc., **234**A 160 (1956). [4] Н. Н. Семенов, Цепные реакции, М., 1934.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

БИОХИМИЯ

Н. А. АНДРЕЕВА

БИОСИНТЕЗ ФОЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ В РАСТЕНИЯХ

(Представлено академиком А. И. Опариным 27 IV 1957)

В организме животных фолиновая кислота представляет собой активную форму фолиевой кислоты и выполняет важную энзимную функцию в переносе одно-углеродных остатков. Что касается вопроса о характере и условиях образования фолиновой кислоты в растениях, он совершенно не изучен, и потому работы в этом направлении представляют определенный интерес.

Содержание фолиновой кислоты в растительных тканях. Фолиновая и фолиевая кислоты определялись микробиологическим методом с тем различием, что для определения фолиновой кислоты мы пользовались штаммом Leuconostoc citrovorum 8081, а для определения суммы фолиевой и фолиновой кислот — Lactobacillus casei ([1]). Содержание фолиевой кислоты рассчитывалось по разнице между вторым и первым определениями.

Таблица 1

Содержание фолиевой и фолиновой кислот в растительных и некоторых животных объектах (в μг на 1 г)

	Фолиевая кислота		Фолиновая кислота	
	на сырое вещ.	на сухое вещ.	на сырое вещ.	на сухое вещ.
Лук зеленый	2,75	29,6	1,92	20,7
репчатый	0,99	2,47	0,66	1,65
Укроп	2,30	15,3	0,75	5,0
Огурец свежий	1,69	21,1	1,68	21,0
Горох семена	4,85	5,5	2,40	2,8
проростки 12 дн.	7,68	17,36	6,62	13,24
Тыква семена	—	2,36	—	1,18
проростки 12 дн.	4,05	16,2	3,13	13,6
Лимон кожура	1,95	11,5	1,75	10,2
мякоть	2,48	43,4	1,62	28,8
Капуста белокочанная	1,02	7,2	0,46	2,57
Морковь	1,16	2,9	0,625	1,55
Свекла	0,90	4,5	0,50	2,50
Томаты зрелые	1,05	13,1	0,65	9,28
Изюм	0,95	1,27	0,87	1,16
Яблоко антоновка	0,97	8,0	0,52	6,50
Дрожжи пекарские	9,40	18,8	7,22	16,4
Мышцы свиньи	2,0	4,4	0,84	1,68
Печень коровы	11,31	27,50	7,95	18,3

По этой методике было проведено определение указанных кислот в ряде растительных объектов; результаты представлены в табл. 1, из которой видно, что в растительных объектах, помимо фолиевой, содержится значительное количество фолиновой кислоты. Особенно большое количество последней содержат зеленые части растений, в то время как семена содержат ее во много раз меньше. Значительное количество фолиновой кислоты содержится в мякоти лимона — вдвое больше, чем в кожуре. Виноград содержит также большое количество фолиновой кислоты, но при сушке винограда содержание ее сильно падает. Из животных продуктов богаты фолиновой кислотой печень и дрожжи.

Биосинтез фолиновой кислоты при прорастании семян гороха. По аналогии с исследованиями, проведенными нами по выяснению образования фолиевой кислоты при прораста-

ании семян (2), был поставлен ряд опытов по определению фолиновой кислоты при прорастании семян гороха.

Из кривых на рис. 1 видно, что биосинтез фолиновой кислоты при прорастании семян гороха происходит аналогично фолиевой. На свету образование этих кислот идет более интенсивно, чем в темноте. В корне содержание их увеличивается, но в гораздо меньшей степени, чем в стебле. При пересчете содержания исследуемых кислот на один проросток видно, что содержание фолиновой кислоты на свету в стебле и корне на 3 и 6 дни выше, чем содержание фолиевой кислоты.

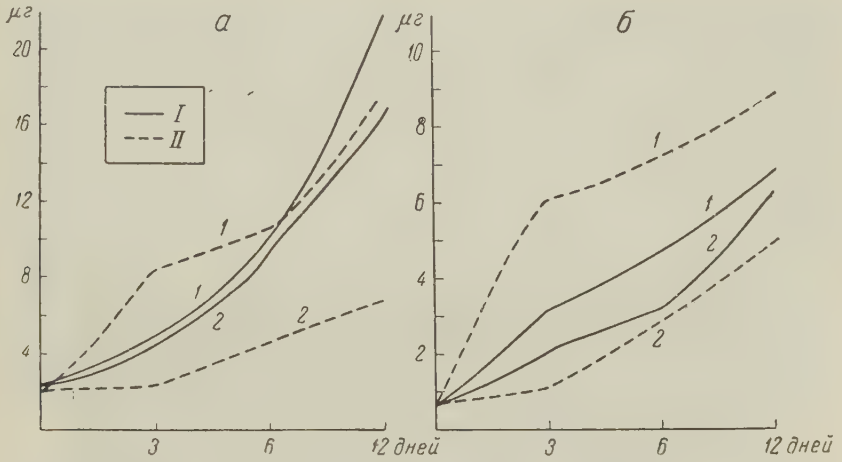


Рис. 1. Динамика биосинтеза фолиевой (*I*) и фолиновой (*II*) кислот в стеблях (*а*) и корнях (*б*) гороха при прорастании на свету (*1*) и в темноте (*2*) в μг на грамм

Как видно из проведенных анализов фолиновая кислота образуется, подобно фолиевой кислоте, в большем количестве в зеленых частях растения и на свету. Видимо, превращение фолиевой кислоты в фолиновую происходит в самом листе. Для подтверждения этого мы провели опыты с изолированными пластинками листьев и вырезанными из них дисками, помещенными на солевой раствор в чашки Петри устьицами вверх, как это подробно было описано ранее (2).

Из табл. 2 отчетливо видно, что при отсутствии протока и оттока в листе происходит биосинтез фолиевой кислоты и образование из нее фолиновой, но лишь в том случае, если лист освещается; в темноте новообразования этих кислот не происходит.

Зависимость биосинтеза фолиевой и фолиновой кислот от подкормки растения антифолиевой кислотой (аминоптерином). Как известно, антагонисты фолиевой кислоты тормозят ее переход в фолиновую. Исследования в этом направлении велись главным образом на микроорганизмах и животных (3, 4). Типичным представителем группы антагонистов является 4-аминоптероилглю-

Таблица 2

Изменение в содержании фолиевой и фолиновой кислот в дисках листьев бегонии, выдержанных 3 суток в темноте и при лампах дневного света (в μг на 1 г листа и на 1 диск)

	Фолиевая кислота			Фолиновая кислота		
	исходное содерж.	на свету	в темноте	исходное содерж.	на свету	в темноте
На 1 г листа	16,75	20,0	16,5	12,1	14,2	11,4
На 1 диск	0,335	0,43	0,34	0,25	0,29	0,23

Таблица 3

Изменение содержания фолиевой и фолиновой кислот в проростках гороха, выращенных на воде и в водном растворе аминоптерина (в г/г)

	На 3 день		На 6 день		На 12 день	
	на сырое вещ.	на сухое вещ.	на сырое вещ.	на сухое вещ.	на сырое вещ.	на сухое вещ.
Фолиевая кислота						
Проростки на воде	0,73	3,31	1,51	7,94	2,54	19,8
Проростки на аминоптерине	1,0	4,15	0,88	4,4	0,78	5,9
Фолиновая кислота						
Проростки на воде	0,1	0,66	0,31	2,58	0,63	7,0
Проростки на аминоптерине	0,04	0,25	0,04	0,43	0,12	1,0

таминовая кислота (аминоптерин). В литературе имеются указания, что аминоптерин необратимо связывается с ферментной системой, обусловливающей

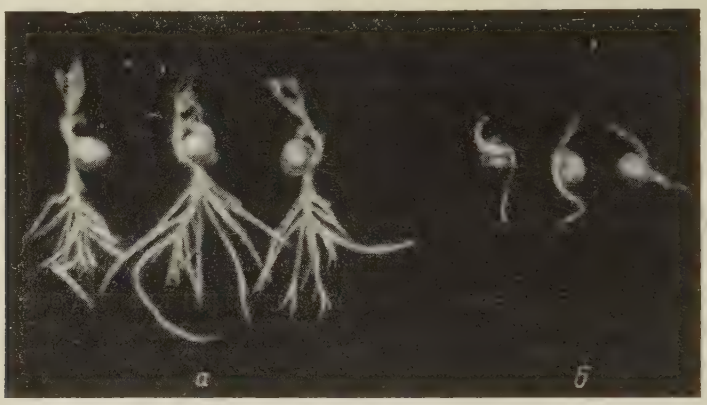


Рис. 2. Влияние аминоптерина на проростки гороха: *а* — проростки, выращенные на воде, *б* — проростки, выращенные на аминоптерине

щей переход фолиевой кислоты в фолиновую ([5], [6]). Так, после однократного введения аминоптерина нужна неделя, чтобы у мышей началось образование фолиновой кислоты. Снятие торможения достигается применением очень больших доз фолиевой кислоты, но тот же эффект достигается сравнительно небольшими дозами фолиновой кислоты. Особенно чувствительными к действию антагонистов являются эмбриональные ткани.

В нашу задачу входило изучение влияния аминоптерина в процессе прорастания семян на биосинтез фолиевой и фолиновой кислот и общее состояние растений, длину их проростков и корней. Кроме того, мы попробовали исследовать влияние фолиновой кислоты на снятие торможения при действии аминоптерина на растение.

Из табл. 3 видно, что аминоптерин (концентрация 20 μг в 1 мл) тормозит образование как фолиевой, так и фолиновой кислоты. Кроме того он существенно тормозит рост и развитие проростков, что видно из следующих данных о длине корней и стеблей проростков гороха, выращенных на воде и на растворе аминоптерина (среднее из 10 измерений:

	На воде			На аминоптерине		
	на 3 день	на 6 день	на 10 день	на 3 день	на 6 день	на 10 день
Корень, см	5,2	7,0	13,0	3,0	3,2	5,6
Стебель »	1,4	3,6	7,62	1,0	2,5	4,0

Как видно на рис. 2, проростки, выращенные на воде, имеют развитые корневую систему и стебель; выращенные на аминоптерине развиваются очень плохо, их рост и развитие заторможены.

Мы попробовали снять торможение, вызванное действием аминоптерина, пересадив проростки на раствор фолиновой кислоты (30 μг в 1 мл), другая часть проростков одновременно помещалась в воду. Результаты были следующие: проростки, выращенные на аминоптерине и помещенные в раствор фолиновой кислоты, через двое суток начали оживать и выглядеть лучше по

Рис. 3. Действие фолиновой кислоты на проростки гороха, выращенные на аминоптерине: *а* — контрольные проростки, *б* — проростки, пересаженные из раствора аминоптерина в воду, *в* — проростки после 2 суток пребывания в растворе фолиновой кислоты, *г* — то же спустя 5 дней

сравнению с контролем, через неделю они приобрели нормальный вид и почти догнали по росту нормальные проростки, в то время как проростки, пересаженные в воду, продолжали оставаться угнетенными (рис. 3). Следовательно, торможение, вызванное действием аминоптерина, снимается фолиновой кислотой.

В следующем опыте мы перенесли проростки, выращенные на воде, в раствор аминоптерина; через неделю рост проростков прекратился, они стали выглядеть хуже.

Таким образом, растения (в нашем случае — горох), так же как животные и микроорганизмы, чувствительны к действию аминоптерина, тормозящее действие последнего снимается фолиновой кислотой.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
20 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. E. Sauberlich, C. A. Baumann, J. Biol. chem., **176**, 165 (1948). [2] Н. А. Андреева, Биохимия, **18**, № 6, 675 (1953). [3] H. P. Broquist et al., J. Nutrit., **47**, 93 (1952). [4] J. C. Keresztesy, M. J. Silverman, J. Am. Chem. Soc. **75**, 1512 (1953). [5] T. H. Juhes, Fed. Proc., **12**, 633 (1953). [6] C. A. Nichol, A. D. Velch, Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **74**, 403 (1950).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117. № 3

БИОХИМИЯ

В. Д. УСПЕНСКАЯ и ЕЖИ МЕДУСКИ

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФОЛИПАЗЫ С

(Представлено академиком А. И. Опариным 22 VII 1957)

Одним из наиболее патологически активных белков, входящих в состав экзотоксинов Clostridium perfringens Welchii (возбудителя газовой гангрены у человека), является фосфолипаза С — фермент, расщепляющий лецитин и лецито-белки с освобождением фосфорилхолина (1). В связи с высокой чувствительностью фермента к поверхностной инактивации, особенно в растворах с низким содержанием белков (2), фосфолипаза С до настоящего времени не выделена в чистом виде, и с физико-химической стороны этот белок оставался неохарактеризованным вплоть до первой попытки определения молекулярного веса фермента методом радиационной инактивации (3). Задача настоящих опытов состояла в том, чтобы применив метод зонального электрофореза, получить электрофоретическую характеристику фосфолипазы С и одновременно путем электрофоретического фракционирования осуществить ее дальнейшую очистку.

Для опытов были использованы пять сухих препаратов фосфолипазы С Clostridium perfringens Welchii, штамм SR-12. Препараты Варшавский-1 и Варшавский-2 представляют поверхностный преципитат при 60% NH_4 — сульфата, первый, кроме того, после диализа переосажден при 42% NH_4 — сульфата. Оба препарата свежеприготовлены из 5—6-часовой культуры. Препарат α-токсина Cl. perfringens ЦИЭМ приготовлен аналогично препарату Варшавский-2, но из 18-часовой культуры, и давность хранения препарата составляет 8 лет. Препараты ТФ-1 и ТФ-2 являются продуктами дальнейшей очистки предыдущего препарата путем этанолового фракционирования на холоду. ТФ-1 — фракция, осажденная при 25% этанола pH 6,9, t 5°. ТФ-2 — фракция, полученная осаждением центрифугата (после выпадания ТФ-1) при 18% этанола, pH 5,2, t 5°. Срок хранения препарата после очистки семь лет. Кроме того, был исследован также один препарат фосфолипазы С Cl. oedematiens, штамм № 4 ЦИЭМ, приготовленный из 4-суточной культуры и сохранявшийся в течение $8^1/_2$ лет. Эталоном сравнения был принят препарат Варшавский-1, оптимум С — фосфолипазной активности этого препарата соответствует зоне pH = 5,5—8,7, константа Михаэлиса для ненасыщенного лецитина составляет $2{,}94 \cdot 10^{-5}$, для ненасыщенного — $1{,}05 \cdot 10^{-5}$.

Зональный электрофорез проводился в крахмальном блоке. Был использован боратный буфер pH 8,6, с удельной электропроводностью $\varkappa = 0{,}0020\ \Omega^{-1}\ см^{-1}$. Размеры крахмального блока $40 \cdot 14 \cdot 1{,}85\ см^3$, ток 48—45 ма, градиент потенциала 2,8 $в \cdot см^{-1}$, длительность 17 час. После окончания электрофореза крахмальный блок разрезался на 40 фракций, каждая фракция размешивалась в 5,5 мл буфера. В жидкой части фракции после отстаивания и фильтрования определялось содержание белка по Лоури (8) и активность фосфолипазы С по разработанной нами (9) модификации метода, основанной на лецитовителлиновом тесте (10), но приспособленной для количественных серийных определений. Для определения С-фосфолипазной активности из каждой фракции брали по 1 мл раствора, добавляли 2 мл лецитовителлинового препарата из желтка свежего куриного яйца, инкубировали при 37° (15 или 30 мин.), затем

пробы помещали в ледяную баню и далее определяли оптическую плотность помутневших растворов с помощью спектрофотометра СФ-4 при λ 815 мμ. Калибровочная кривая, построенная на основе разведений исходного препарата, имела S-образный характер с линейным ходом в широком интервале оптической плотности (0,100—1,000).

В целях сопоставимости С-фосфолипазная активность использованных препаратов была выражена в единицах удельной активности (отношение активности к белку), причем за единицу удельной активности была принята активность весовой единицы препарата Варшавский-1. По своей удельной активности использованные в опытах оба варшавских препарата и препарат ЦИЭМ α-токсина Cl. perfringens совпадают друг с другом, препараты ТФ-1 и ТФ-2 в пять раз превосходят их (табл. 1). Удельная активность фосфолипазы С препарата токсина Cl. oedematiens оказалась не менее чем в 100 раз ниже.

Таблица 1

Электрофоретическое фракционирование препаратов фосфолипазы. С Cl, perfringens

№ фракции	Название препарата и удельная активность									
	Варшавский-1 (1,00)		Варшавский-2 (1,17)		ЦИЭМ (1,00)		ТФ1 (4,54)		ТФ2 (5,38)	
	№№ опытов									
	41		47		46		48		52	
	удельн. активн.	выход активн., %	удельн. активн.	выход активн. %	удельн. активн.,	выход активн., %	удельн. активн.	выход активн., %	удельн. активн,	выход активн., %
9	7,7	10,4	6,6	10,4	4,4	1,4	7,0	1,4	7,5	1,0
10	13,7	27,9	26,5	51,3	3,9	2,7	12,1	3,1	18,5	1,5
11	13,9	32,0	11,9	18,4	7,1	6,0	11,7	4,8	12,0	1,6
12	7,2	14,8	5,4	9,6	6,0	5,1	13,9	4,8	12,1	1,2
13	3,7	9,2	1,8	10,3	7,9	7,0	9,1	2,3	12,1	1,7
14					4,5	4,6	11,7	3,3	17,3	4,6
15					5,1	6,6	11,6	4,4	16,9	2,5
16					3,2	5,6	6,9	4,9	7,9	2,6
17					2,7	4,6	4,7	3,3	6,3	1,7
18					2,2	3,6	4,9	3,3	4,4	1,8
19					1,9	3,9	3,6	2,9	4,4	2,2
20					1,6	3,4	1,9	1,4	3,9	1,8
21							2,9	2,4	2,2	1,5
Общ. выход активности, %		100		100		61,2		53,3		31,3

Результаты электрофоретического фракционирования исходных препаратов фосфолипазы С представлены в виде графиков (рис. 1—3). График дает представление о распределении белка и С-фосфолипазной активности по последовательному ряду электрофоретических фракций, иначе — по длине крахмального блока в сантиметрах. Последняя калибрирована также в единицах электрофоретической подвижности в боратном буфере pH 8,6 ($\varkappa = 0{,}0020\ \Omega^{-1}\ см^{-1}$). За единицу содержания белка в каждой фракции принято содержание белка в 1 мг препарата, подвергнутого электрофорезу, за единицу активности — активность 1 мг того же препарата.

Для электрофоретических фракций, не менее чем вдвое превосходящих по С-фосфолипазной активности эталон (препарат Варшавский-1), в табл. 1 приведены данные по удельной активности и по выходу активности в % к общей активности подвергнутого электрофорезу препарата.

Из рассмотрения представленных данных следует:

1. Фосфолипаза С Cl. perfringens варшавских препаратов ведет себя как электрофоретически гомогенный белок с подвижностью, близкой к 0 (при pH 8,6).

Фосфолипаза С Cl. perfringens московских препаратов обнаруживает электрофоретическую гетерогенность. Наряду с изоэлектрическим белком С-фосфолипазной активностью в этих препаратах обладают также белковые тела широкой зоны электрофоретической подвижности от 0 вплоть до — $10 \cdot 10^{-5} \cdot см^2 \cdot сек^{-1} \cdot$ $\cdot вольт^{-1}$ (боратный буфер pH 8,6; $\varkappa = 0{,}0020\ \Omega^{-1} \cdot$ $\cdot см^{-1}$), причем в зоне подвижности от $-2 \cdot 10^{-5}$ до $-3 \cdot 10^{-5}$ $см^2 \cdot сек^{-1} \cdot в^{-1}$ намечается второй максимум активности фосфолипазы С. В препарате ТФ1 эта отрицательно заряженная форма фосфолипазы С по общему содержанию ее в препарате (после электрофоретического фракционирования) не уступает изоэлектрической форме. В препарате ТФ2 содержание «отрицательной» ($-2{,}5 \cdot 10^{-5} см^2 \cdot сек^{-1} \cdot в^{-1}$) формы фосфолипазы С значительно преобладает над изоэлектрической формой фермента.

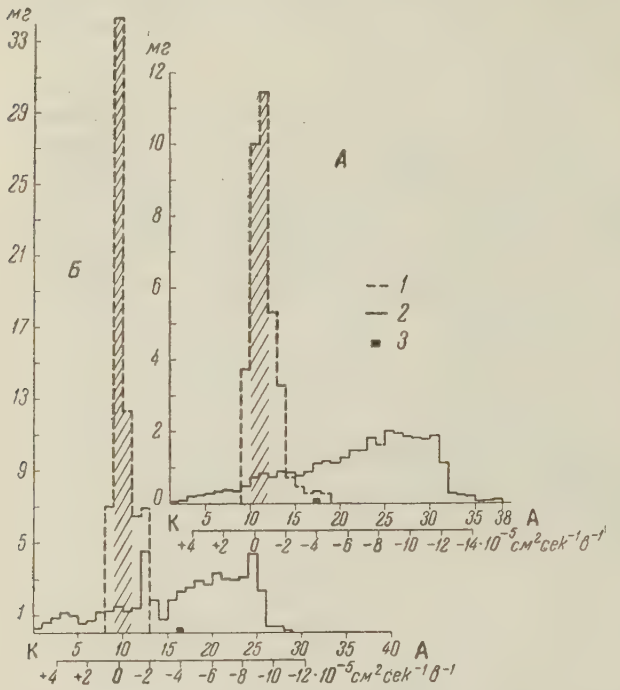


Рис. 1. Электрофоретическое фракционирование варшавских препаратов фосфолипазы С Cl. perfringens: *А* — опыт № 41; 35 мг препарата Варшавский-1 в 5,0 мл раствора в боратном буфере; *Б* — опыт № 47; 70 мг препарата Варшавский-2 в 7,5 мл раствора в дистиллированной воде: *1* — активность фосфолипазы С, выраженная в активности 1 мг исходного препарата, *2* — белок, *3* — место нанесения белка

2. Фосфолипаза С Cl. perfringens варшавских препаратов после электрофоретического фракционирования полностью сохраняет (в растворенном состоянии) свою первоначальную активность. Фосфолипаза С Cl. perfringens московских препаратов в течение опыта значительно инактивируется до 70% в случае препарата ТФ2.

3. При электрофоретическом фракционировании варшавских препаратов (Cl. perfringens) достигнута очистка изоэлектрической фосфолипазы С в 26 раз с выходом 50% от общей активности подвергнутого электрофорезу препарата.

При электрофоретическом фракционировании московских препаратов (Cl. perfringens), предварительно очищенных в 5 раз методом этанолового фракционирования, достигнута общая очистка изоэлектрической формы фосфолипазы С в 18,5 раз (с выходом лишь 1,5%) и отрицательно заряженной формы фосфолипазы с электрофоретической подвижностью, близкой к $-2{,}5 \cdot 10^{-5} см^2 \cdot сек^{-1} \cdot в^{-1}$ — в 17 раз (с выходом 7%).

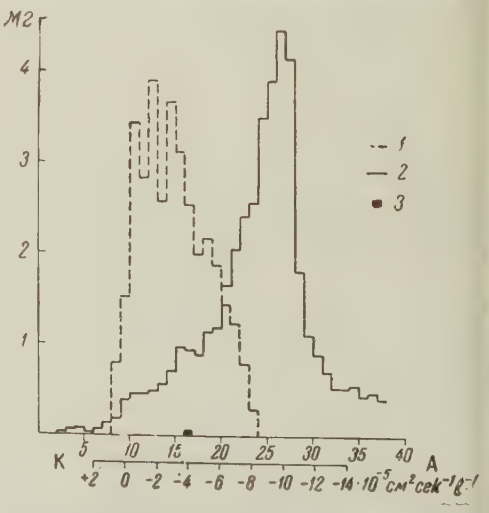


Рис. 2. Электрофоретическое фракционирование московского препарата (ЦИЭМ, выпуск 1948 г.) фосфолипазы С Cl. perfringens. Опыт № 46; 55 мг препарата в 7,0 мл раствора в боратном буфере. Обозначения те же, что на рис. 1

Электрофореграмма фосфолипазы С Cl. oedematiens имеет два пика. Основной пик активности фосфолипазы С Cl. oedematiens отвечает белку с высокой анодной подвижностью, равной $-6{,}5 \cdot 10^{-5}$ см$^2 \cdot$сек$^{-1} \cdot$в$^{-1}$. В зоне нулевой подвижности ферментативно активный белок отсутствует — факт, указывающий на новую черту видовых различий фосфолипаз С Cl. perfringens и Cl. oedematiens.

Своеобразное отличие фосфоли пазы С использованных нами московских препаратов α-токсина Cl. perfringens от фосфолипазы С варшавских препаратов, выражающееся в электрофоретической гетерогенности и неустойчивости при электрофорезе, очевидно, может быть обусловлено, в первую очередь, двумя обстоятельствами — старением живой культуры (срок культивирования 18 час. вместо 5–6 час.— срока, соответствующего максимальной продукции экзотоксина) и старением сухого пре-

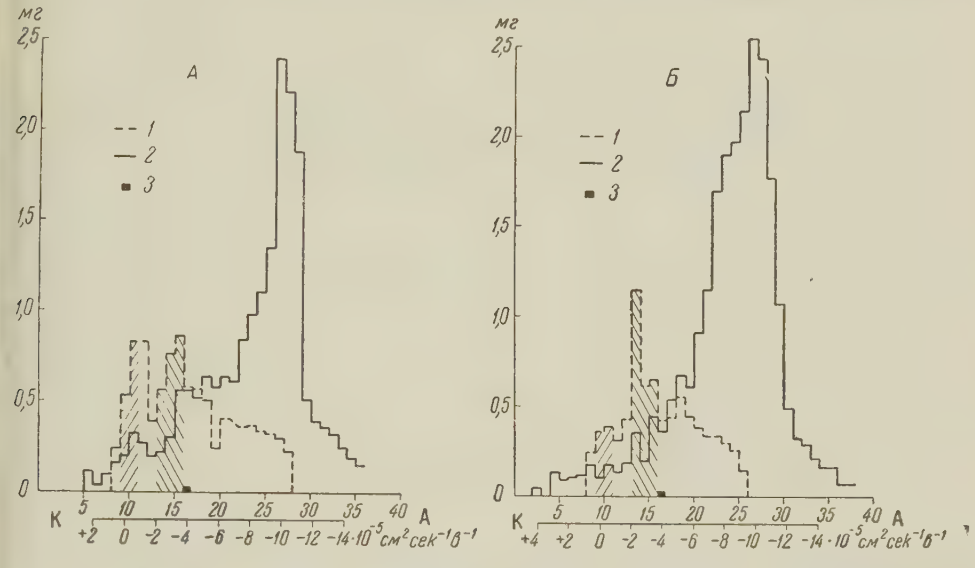


Рис. 3. Электрофоретическое фракционирование предварительно очищенных (этаноловым осаждением) московских препаратов фосфолипазы С Cl. perfringens: *А* — опыт № 48; 17,5 мг препарата ТФ1 в 8,0 мл раствора в боратном буфере; *Б* — опыт № 52; 24,5 мг препарата ТФ2 в 8,0 мл раствора в боратном буфере. Обозначения те же, что на рис. 1

парата (хранение более 8 лет). В первом случае изменение белковой молекулы фермента (комплексирование или распад) должно быть связано с физиологическими факторами разных фаз развития культуры, во втором — с физико-химическими факторами и, по-видимому, будет отражать процесс инактивации фермента.

В заключение выносим благодарность проф. В. Н. Ореховичу, а также Яцку Зброжине за содействие и помощь в работе.

Институт биологической и медицинской химии
Академии медицинских наук СССР
Москва,
Государственный институт гигиены
Варшава

Поступило
19 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] M. G. Macfarlane, B. C. J. G. Knight, Biochem. J., **35**, 884 (1941). [2] L. D. S. Smith, Introduction to the Pathogenic Anaerobes, Chicago, 1955. [3] Е ж и Медуски, М. С. Волкова, ДАН, **116**, № 2 (1957). [4] J. Meduski, A. Zbrożyna, A. Zakrzewska, D. Olkowska, Acta Microbiol. Polon., **5**, 73 (1956). [5] W. E. Van Heyningen, Biochem. J., **42**, 127 (1948). [6] С. А. Зелевинская, Статья из Руководства по сывороточному и вакцинному делу, под ред. Г. В. Выгодчикова и А. Я. Алымова. М., 1943. [7] В. Д. Успенская, Е. В. Горяченкова, Биохимия, **23**, № 1, 1958. [8] O. H. Lowry, N. J. Rosebrough, A. L. Farr, R. J. Randall, J. Biol. Chem., **193**, 265 (1951). [9] В. Д. Успенская, Е ж и Медуски, Вопросы медицинской химии, **4**, 1958. [10] R. G. Macfarlane, C. L. Oakley, C. C. Anderson, J. Path. Bact., **52**, 99 (1941).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ГЕОЛОГИЯ

Л. А. КОЦЕРУБА и Е. М. СЕРГЕЕВ

К ВОПРОСУ О ГЕНЕЗИСЕ «СИЗЫХ» СУГЛИНКОВ ДОЛИНЫ НИЖНЕГО ТЕЧЕНИЯ РЕКИ ОБИ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 5 VII 1957)

На территории Западной Сибири широко распространены так называемые сизые суглинки, генезис и возраст которых до сих пор еще точно не установлены. Не останавливаясь в настоящем сообщении на вопросе о возрасте этих отложений, мы выскажем некоторые соображения о генезисе «сизых» суглинков, встреченных на р. Оби в районе с. Кондинское — с. Березово.

В этом районе «сизые» суглинки приурочены к урезу воды р. Оби и часто встречаются в цоколе поймы. Выход их на дневную поверхность обычно сопровождается возникающими оползневыми явлениями. Для «сизых» суглинков весьма характерно наличие в кровле ожелезненных прослоев, скопление таких же галек.

Одной из особенностей «сизых» суглинков является большое содержание обменного $Na^{\cdot}$ (в среднем 82% от емкости поглощения, величина которой колеблется от 6,4 до 16,4 м/экв на 100 г) и воднорастворимых солей; сухой остаток водной вытяжки превышает 1%, в то время как у других пород, встречающихся в этом районе, он измеряется, как правило, сотыми долями процента.

По своему гранулометрическому составу исследованные «сизые» суглинки достаточно однородны. Содержание частиц $>0{,}25$ мм составляет в них $<1\%$, частиц $<0{,}01$ мм от 31 до 52%, частиц $<1\,\mu$ от 16 до 29% и частиц $<0{,}22\,\mu$ от 8 до 18%.

Еще большая однородность отмечается в минералогическом составе глинистой фракции. Среди глинистых минералов преобладают каолинит и гидрослюды, в небольших количествах содержатся хлорит и глауконит, изредка встречаются галлуазит и, возможно, в отдельных образцах присутствует монтмориллонит.

При спектральном анализе отмечается различие в составе химических компонентов. Это различие обычно наблюдается у тех же образцов, которые разнятся между собой и по гранулометрическому составу; оно также связано с территориальным положением «сизых» суглинков. Образцы, взятые в центральной части долины р. Оби, весьма однородны по составу химических компонентов; в них всегда содержится много Al, Si, Fe, Ba, Ca и меньше — Na, Mg, Ti. Образец, взятый ближе к Уралу, имел другой состав химических компонентов: преобладали Na, Si, Mn, Ca, кроме того содержались Al и Zn.

Во всех случаях содержание гипса и карбонатов небольшое, исчисляемое сотыми долями процента ($CaSO \cdot 2H_2O$ от 0,02 до 0,06%; $CaCO_3$ от 0,05 до 0,11%).

Обращает на себя внимание наличие органического вещества, растворимая часть которого составляет в водной вытяжке около 0,02%.

Приведенные данные позволяют высказать предположения, что «сизые» суглинки, встречающиеся в долине р. Оби на участке с. Кондинское — с. Березово, первоначально сформировались в условиях морского бассейна.

Возможно, что это был морской залив типа современной Обской губы, куд впадали Пра-Обь и реки Урала. В этих условиях формировались отложения достаточно однородные по своему гранулометрическому и минералогическо му составу и составу обменных катионов, но отличные друг от друга по об щему содержанию химических компонентов, что определялось областью сноса материала. Преобладание каолинита и гидрослюд, а также весьма не большое количество карбонатов и гипса говорят о том, что морской бассейн характеризовался низкими температурами и имел сравнительно неболь шую щелочность за счет постоянного опреснения мощными реками.

В последующем, при регрессии морского бассейна, дельта Пра-Об продвинулась на место бывшего морского залива. Отложения, сформировав шиеся в прибрежной части морского бассейна, попали в иные условия и стали испытывать на себе влияние условий дельтовой фации. В отдельных места возникли старицы, лиманы; получили широкое развитие восстановительные процессы, в результате чего морские отложения приобрели серо-голубую (сизую) окраску за счет содержания закисных форм железа и органического вещества. Дальнейшее заболачивание дельты привело к формированию бо лотной руды, которая и наблюдается в кровле «сизых» суглинков.

Все изложенное позволяет сделать вывод, что исследованные нами «сизые» суглинки являются морскими прибрежными отложениями, подверг нувшимися диагенетическим изменениям в условиях дельтовой фации.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
1 VII 1957

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ГЕОЛОГИЯ

Л. И. КРАСНЫЙ и А. М. СМИРНОВ

ГЕОЛОГО-СТРУКТУРНАЯ СХЕМА ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА СССР И СОПРЕДЕЛЬНЫХ С ЮГА ТЕРРИТОРИЙ

(Представлено академиком Н. В. Шатским 23 V 1957)

Структурные связи юго-восточной части СССР и северо-восточных частей Монголии и Китая представляют большой интерес, так как здесь решается ряд вопросов тектоники Восточной Азии.

Важнейшим из них является вопрос, насколько далеко на север выдвинута Китайская платформа и какого типа складчатые системы заполняют громадное пространство между Сибирской и Китайской платформами.

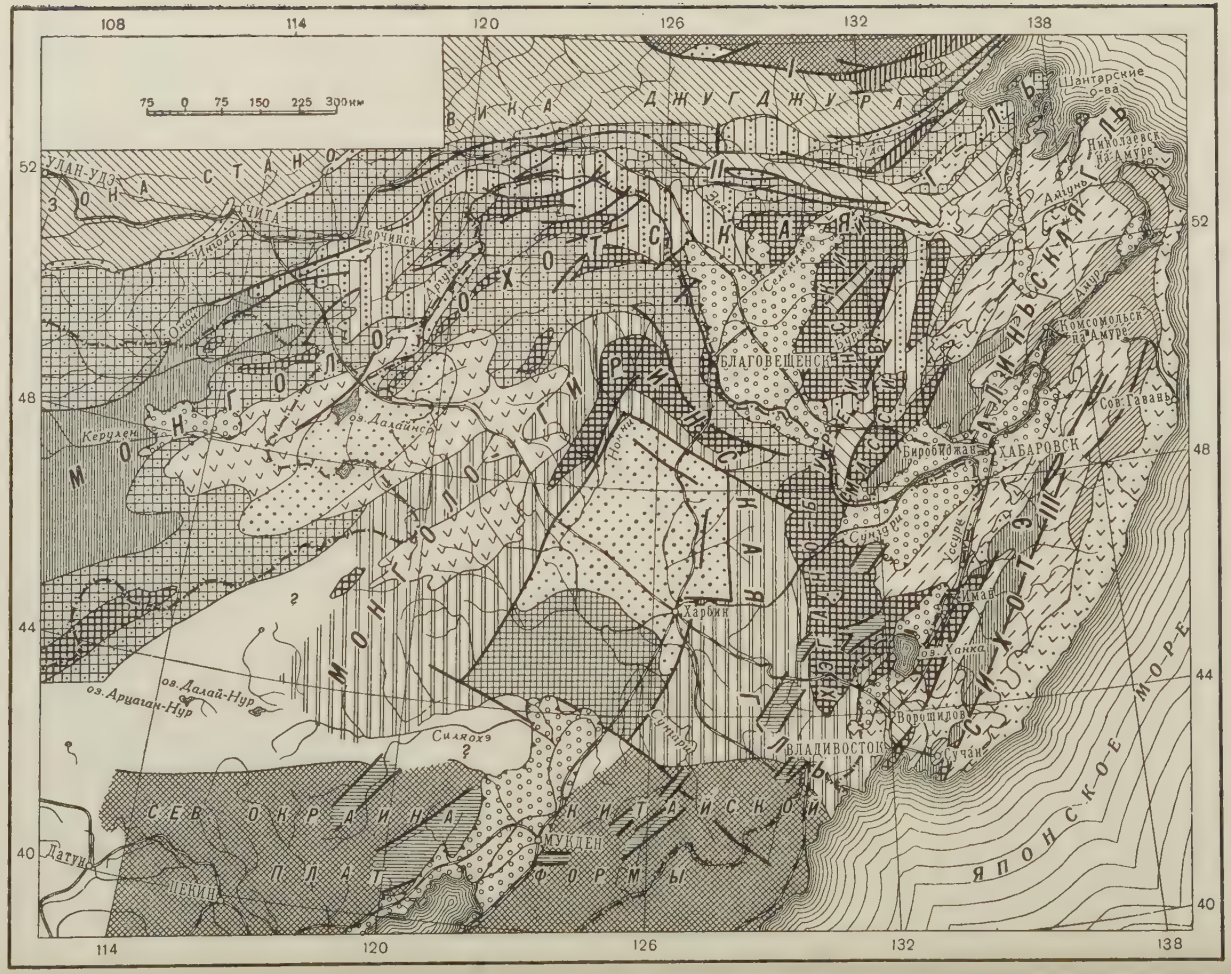
На геолого-структурной схеме (рис. 1), представляющей для территории СССР несколько измененный фрагмент тектонической карты СССР, составленной под общим руководством Н. С. Шатского в 1956 г., изображены структуры наиболее крупных геосинклинальных областей материковой части Советского Дальнего Востока — Монголо-Охотской и Сихотэ-Алиньской.

В последнее время выяснилось ([1,2]), что ядро древнего Хэгано-Буреинского массива, являющегося наиболее выдвинутой на север частью раздробленной еще в докембрии Китайской платформы вытянуто в меридиональном направлении от р. Уссури к низовьям рр. Сунгари и Буреи. Сейчас еще нет полных данных, является ли этот массив единым или он состоит из трех сближенных между собой древних глыб — Уссури-Ханкайской, Хэганской (Восточно-Маньчжурской) и Буреинской (Туранской). Своеобразие Хэгано-Буреинского массива заключается в том, что он отчасти по окраинам, а возможно и в центральной части, по еще не достаточно выясненным структурным линиям (мощным расколам, зонам дробления) пронизан гранитными интрузиями верхнепалеозойского и более молодого (вплоть до верхнего мела) возраста.

В схеме отражено четкое различие Монголо-Охотской и Сихотэ-Алиньской геосинклиналей. Первая является примером унаследованного типа геосинклинального развития: простирание более ранних синийско-кембрийских и среднепалеозойских прогибов близко совпадает с простиранием мезозойских прогибов; вторая — примером наложенного типа: планы расположения древней (синийско-кембрийской) и более молодой (верхнепалеозойско-меловой) геосинклиналей расходятся. Древняя имела северо-западное направление главных структурных элементов (остатки ее различаются в районе оз. Ханка), молодая — северо-северо-восточное.

Геологические исследования последних лет на северо-востоке Китая частично заполняют собой пробел в наших представлениях о тектонике области, лежащей к северу от Китайской платформы. Ее северная граница проходит примерно по р. Силяохэ. В районе Б. Хингана и вблизи Гирина появляются уже морские геосинклинальные фации среднего и верхнего палеозоя, которые сопоставляются с соответствующими структурными этажами Монголо-Охотской и Сихотэ-Алиньской геосинклиналей.

С триаса в платформе начались дифференцированные движения, в результате которых образовались широкие поднятия и локальные узкие прогибы, вытянутые в северо-восточном направлении и ограниченные разломами.



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20

Рис. 1. Геолого-структурная схема Дальнего Востока СССР и сопредельных с юга территорий. *1* — щиты и древние платформы, *2* — северный выступ Китайской платформы (Центрально - Маньчжурский массив), *3* — срединные массивы и выступы докембрийского фундамента, *4* — протерозойские складчатые структуры), *5* — синийские — нижнекембрийские складчатые структуры, *6* — среднепалеозойские складчатые структуры, *7* — верхнепалеозойские складчатые структуры, *8* — среднепалеозойские и верхнепалеозойские складчатые структуры (неразделенные), *9* — верхнетриасовые — юрские складчатые структуры, *10* — мезозойские (иеньшанские) складчатые структуры в области Китайской платформы, *11* — мезозойские складчатые структуры в Монголо-Охотской геосинклинальной области, *12* — пологосладчатые верхнеюрские — нижнемеловые структуры, *13* — меловые складчатые структуры, *14* — впадины, заполненные мезозойскими и кайнозойскими образованиями, *15* — впадины, заполненные кайнозойскими образованиями, *16* — кайнозойские вулканические пояса, *17* — джугджурский габбро-анортозитовый пояс, *18* — гранитоиды и габброиды в зоне глубинных разломов, *19* — контуры кайнозойских впадин, *20* — главные тектонические разрывы (*I* — Джугджурский, *II* — Южно-Тукурингрский, *III* — Центрально-Сихотэ Алиньский)

В прогибах накапливались довольно мощные эффузивно-осадочные толщи мезозоя, смятые в складки в юре и мелу. Своеобразные формы складчатости характеризуются здесь сочетанием сжатых (опрокинутых) и открытых линейных складок (нередко со сбросами, чешуйчатыми структурами и небольшими надвигами) с куполовидными и коробчатыми складками на поднятиях. Значительно развит был интрузивный магматизм (главным образом — гранитоиды), с которым связаны важные рудопроявления.

В средней части Маньчжурской равнины, к северо-западу от Чанчуня, судя по огибанию ее с запада, востока и северо-востока палеозойскими, а с юга местами мезозойскими складками и практически горизонтальному залеганию в ее пределах юры — мела, очевидно, находится устойчивый древний Центрально-Маньчжурский массив. Был ли он частью Китайской платформы до ее распада (омоложения) — неясно.

Развитие геосинклинальной зоны, примыкавшей к Китайской платформе с севера (в Монголии и Северо-восточном Китае), не закончилось в конце среднего палеозоя, а продолжалось до конца перми, что дает основание для выделения всей этой зоны как Монголо-Гиринской геосинклинали.

Весьма слабая изученность Монголо-Гиринской геосинклинали не позволяет с уверенностью выделять в ее пределах хотя бы основные геоантиклинальные поднятия и геосинклинальные прогибы. Можно лишь указать на крупные выходы докембрия в Ноннинском поднятии, протягивающиеся по восточному склону Б. Хингана и по оси Амурской ветки М. Хингана.

В мезозое по восточному склону Б. Хингана накапливались мощные вулканогенно-осадочные толщи. Развитие прогиба в основном закончилось в конце мела сравнительно слабой складчатостью и малыми интрузиями риолитов, порфиров, дацитов и андезитов.

В пределах Северо-Маньчжурской впадины после формирования и размыва палеозойских складчатых сооружений, видимо слагающих основные впадины, и накопления на них континентальных толщ мезозоя, мощностью в несколько сот метров,— складчатых движений не произошло. Только по окраинам прогибавшейся впадины образовались мощные разрывы, к которым были приурочены малые интрузии и излияния меловых андезитов, трахитов и липаритов.

Начиная с третичного времени, после заключительных фаз мезозойской складчатости, развитие платформенного юга и геосинклинального севера Северо-восточного Китая было очень близким. Резко уменьшилась интенсивность глыбовых движений, вулканизм ослабел и выразился почти исключительно излияниями базальтов; очертание межгорных впадин расплылись, число их уменьшилось, но при всем этом наблюдается общая унаследованность от мезозоя структурных направлений и знака движений. После излияния огромных базальтовых покровов, видимо на границе плиоцена и четвертичного периода, начался последний период тектонической истории — возникновение современных поднятий. Крупные мезозойские разломы, например по границам Северо-Маньчжурской и Южно-Маньчжурской впадин, при этом оживились, возникли новые (по границам Амурско-Сунгарийской впадины и др.), и по ним начались излияния четвертичных базальтов и формирование вулканических конусов с извержениями, отмеченными китайскими летописями до XVIII в. включительно, в группе Удаляньчи (Уюн-Холдонги), Байбоушаня и др.

Всесоюзный научно-исследовательский геологический институт
Дальневосточный филиал Академии наук СССР

Поступило
21 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. А. Беляевский, М. Г. Золотов, Л. И. Красный, М. С. Нагибина, Совещание по разработке унифицированных схем Дальнего Востока, Тезисы докладов и выступлений, Хабаровск, 1956, стр. 5—6. [2] П. Н. Кропоткин, Вопросы геологии Азии, 1, 1954.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ГЕОЛОГИЯ

С. Я. ЛИОГЕНЬКИЙ

О ПЛОТНОСТИ ПОРОД РУД РУДНОГО АЛТАЯ

(Представлено академиком А. Г. Бетехтиным 4 VII 1957)

За период более 30-летнего применения геофизических методов на Рудном Алтае изучению физических свойств пород и руд не уделялось достаточного внимания. Поэтому неудивительно, что многие вопросы, относящиеся к применению геофизических методов при решении различных геологических задач, продолжают оставаться слабо изученными.

Наиболее значительный объем работ по изучению физических свойств пород и руд Рудного Алтая выполнен в период с 1950 по 1953 гг. Изучались образцы, взятые с поверхности, а также керновый материал.

Изучение физических свойств пород и руд Рудного Алтая проведено неравномерно для всей его территории и без достаточной привязки к определенным стратиграфическим и структурно-литологическим горизонтам. Поэтому в настоящее время не представляется возможным установить какие-либо строгие закономерности в изменении физических свойств пород Рудного Алтая в пределах всей его территории, а также в вертикальном разрезе.

Ниже освещаются основные результаты изучения плотности горных пород и руд Рудного Алтая по данным, охватывающим несколько тысяч определений этого параметра. В обобщенном виде результаты этих определений представлены в табл. 1.

Таблица 1

Средние значения плотности пород и руд Рудного Алтая

Основные литолого-стратиграфические комплексы пород и руды	Количество изученных образцов	Плотность в г/см³
Метаморфические сланцы нижнего палеозоя	Несколько десятков	2,80—2,90
Осадочно-вулканогенный комплекс девона и карбона	Несколько тысяч	2,60—2,77
Интрузивные породы кислого состава	Несколько сот	2,57—2,68
Интрузивные породы основного состава	» »	2,75—3,00
Мезокайнозойские отложения	» »	1,81—2,17
Сплошные сульфидные руды	» »	4,00—4,60
Вкрапленные сульфидные руды	» »	2,70—3,00
Окисленные сульфидные руды	Единичные измерения	2,28—2,58

Наибольшей плотностью, достигающей 2,80—2,90 г/см³, обладают нижнепалеозойские (Pz_1) породы, слагающие ядерную часть и крылья Алейского антиклинория.

Именно с приближением к эрозионному срезу этих пород и связано существование четких, относительно повышенных аномалий силы тяжести, характеризующихся амплитудами в десятки и первые единицы миллигал на Рудном Алтае (Алейско-Рубцовская аномалия) и больших отрицатель-

ных аномалий в Горном Алтае и Калба-Нарымской структурно-фациальной зоне, где эти породы залегают на большой глубине.

Осадочно-вулканогенный комплекс пород среднего палеозоя (D_2,D_3,C_1) с которым связана подавляющая масса полиметаллических месторождений Рудного Алтая, в том числе и все крупнейшие месторождения, дифференцируются по плотности очень слабо. Значения плотности пород этого комплекса укладываются в интервале 2,60—2,68 г/см^3, несколько возрастая до 2,77 г/см^3) лишь для пород, залегающих в региональных зонах смятия.

По причине слабой дифференциации пород среднего палеозоя по плотности, применение гравиразведки для целей структурно-литологического картирования осадочно-вулканогенных толщ Алтая, по-видимому, нецелесообразно. Анализ имеющихся материалов показывает, что относительно небольшие варисские комплексы, выделяемые при крупномасштабном геологическом картировании (1 : 50000 и крупнее), не находят отражения в гравиметрическом поле в виде четких локальных аномалий силы тяжести.

Интрузивные породы, выходы которых в эрозионном срезе занимают до 40% площади Рудного Алтая и играющие в его структуре весьма важную роль, дифференцируются по плотности следующим образом.

Интрузивные породы кислого состава (змеиногорские и калбинские гранитоиды) характеризуются величинами плотности порядка 2,57—2,68 г/см^3. Причем для гранитоидов змеиногорского интрузивного комплекса, по сравнению с калбинскими, свойственны несколько большие величины этого параметра — в среднем приблизительно на 0,1 г/м^3.

Повышенная плотность змеиногорских гранитоидов по отношению к калбинским, объясняется, по-видимому, их общей большей основностью. Они характеризуются более широким развитием амфибола, пироксена и эпидота, тогда как для калбинских более типичен биотит. Некоторые данные свидетельствуют о том, что важнейший для плотности акцессорный минерал — магнетит — характерен для змеиногорских гранитоидов более, чем для калбинских.

Интрузивные породы основного состава, имеющие сравнительно ограниченное распространение на Рудном Алтае: диабазы, порфириты и др.,— обладают плотностью, колеблющейся в пределах 2,75—3,00 г/см^3.

Таким образом, из всех разновидностей горных пород, слагающих палеозойский фундамент на Рудном Алтае, наименьшей плотностью отличаются гранитоиды, что обусловлено повышенным содержанием в их составе кремнезема.

По-видимому, в поле широкого развития гранитоидов на Рудном Алтае с помощью гравиразведки может оказаться возможным выделение различных фаций интрузий, а также изучение их морфологии.

Наибольшая разность плотностей, приблизительно в 0,7 г/см^3, отмечается между палеозойскими и мезокайнозойскими образованиями; для последних, как видно из табл. 1, среднее значение плотности может быть принято равным 2,00 г/см^3.

Следует отметить, что крайне невыдержанная мощность рыхлых отложений (от нуля до 100—150 м и более) при указанной избыточной плотности между ними и подстилающими коренными породами в сильной мере осложняет применение гравиразведки в целях геологического картирования. Поэтому при проектировании крупномасштабных гравиметрических съемок в большинстве районов Рудного Алтая необходимо учитывать влияние неравномерной мощности рыхлых отложений. Для этого гравиметрические съемки должны сопровождаться большими объемами электроразведочных работ методом ВЭЗ, что, однако, резко увеличивает стоимость этих съемок.

Таким образом, в известном стратиграфическом разрезе Рудного Алтая устанавливаются только две более или менее четкие по плотности границы. Это, во-первых, граница в 0,1—0,2 г/см^3 между нижним и средним палеозоем и, во-вторых, граница приблизительно в 0,7 г/см^3 между породами,

слагающими палеозойский фундамент и перекрывающими его рыхлыми образованиями мезокайнозойского возраста.

Это дает основание рекомендовать применение гравиразведки в целях изучения общих закономерностей геологического строения территории Алтая и для уточнения схем тектонического районирования отдельных его структурно-фациальных зон, поскольку последние характеризуются различной глубиной залегания каледонского основания.

Анализ плотности рудных образцов показывает большой диапазон изменения этого параметра. В зависимости от содержания в образцах рудных минералов их плотность варьирует от 2,70 до 4,60 г/см^3.

Наиболее обогащенные сульфидами образцы — практически сплошные сульфидные руды — характеризуются плотностью порядка 4,20—4,60 г/см^3. При этом их избыточная плотность по отношению к вмещающим породам составляет 1,40—1,60 г/см^3.

Хотя сплошные сульфидные залежи обладают достаточно большой избыточной плотностью по отношению к вмещающим породам, ограниченные размеры рудных тел и большая глубина их залегания в большинстве случаев делает невозможным применение гравиразведки для их выявления.

Окисленные руды, характеризующиеся большим количеством гипергенных минералов (лимонит, церуссит, англезит и др.) и обилием пустот выщелачивания сульфидов, обладают невыдержанной плотностью, которая обычно ниже средней плотности вмещающих пород вулканогенно-осадочного комплекса приблизительно на 0,3—0,6 г/см^3.

Поэтому над мощными и хорошо проработанными зонами окисления, учитывая указанную величину дефекта масс, могут быть отмечены отрицательные аномалии силы тяжести (Золотушинское месторождение).

Таковы в общих чертах характеристика плотности пород и руд Рудного Алтая и перспективы применения гравиразведки в этом районе. Дальнейшее изучение плотности горных пород и руд Рудного Алтая должно осуществляться не на образцах, находящихся в воздушно-сухом состоянии, как это делалось до самого последнего времени, а путем проведения гамма-каротажных исследований. В этом случае можно получить данные о плотности пород и руд, свойственной им в естественных условиях залегания, а также установить средние значения плотности отдельных стратиграфических и структурнолитологических горизонтов.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт

Поступило
1 VII 1957

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ГЕОЛОГИЯ

В. Г. ПУЦИЛЛО и академик С. И. МИРОНОВ

О ВОЗМОЖНОЙ НЕФТЕПРОИЗВОДЯЩЕЙ ПОРОДЕ ПРЕСНОВОДНЫХ ВПАДИН ПРИБАЙКАЛЬЯ

Озеро Байкал давно известно своими выходами газа и нефти со дна, но до сих пор еще не удалось решить вопроса, с какими породами здесь связаны эти источники. Помимо оз. Байкал подобные проявления нефти и газа установлены в некоторых межгорных впадинах Прибайкалья и Монголии.

Широкое распространение этих явных признаков нефтеносности на обширной территории указывает на то, что процессы нефтеобразования здесь имели региональный характер. Последнее является благоприятной предпосылкой для поисков залежей нефти.

Постановка глубокого разведочного бурения в дзунбаинской впадине Монголии завершилась открытием месторождения нефти, имеющего практическое значение. Однако характер мезозойских и третичных отложений, документированных пресноводной и солоноватоводной фауной, и комплекс метаморфических эффузивных пород, подстилающих эти осадочные толщи, не давали возможности составить ясное представление о материнских породах найденной здесь нефти. Не давало ответа на этот вопрос и изучение природы богатых битумами тургинских сланцев, исследованных в ряде подобных впадин.

В дзунбаинском месторождении бурением было установлено две нефтеносных свиты: 1) цаганцабская, лежащая на кристаллическом массиве, и 2) дзунбаинская, отделенная от нижележащей свиты сланцами.

С северо-запада дзунбаинская впадина ограничена от береговых метаморфических пород сбросом. Менее значительные сбросы отмечены и по другому борту впадины. Признаки нефтеносности обнаружены в трещинах пород, а нефть получена из верхней части обеих свит. Разделяющие эти свиты сланцы являются битуминозными. Породы этих свит не отличаются от пород других впадин, где они охарактеризованы пресноводной и солоноватоводной фауной.

Для более убедительного определения характера бассейна, в котором формировались указанные выше свиты, были проведены химические анализы пород, рекомендованные Г. Л. Стадниковым для определения условий их седиментации. Эти анализы показали, что глинистые породы формировались в пресной воде, содержащей предельное количество кальциевых солей.

По внешнему виду глинистый сланец дзунбаинской свиты представляет плотную породу, окрашенную в темно-коричневый цвет. Содержание золы в породе составляет 81,37%, влаги 1,07% на воздушно-сухое вещество. Количество минеральной углекислоты равно 2,7%.

Общее содержание органического вещества в породе составляет 17,56%, из которого в растворимой форме находится около 11% на органическую массу. Гуминовые кислоты присутствуют в виде следов.

Общая сумма экстрактов в сланце составляет 2,05% (табл. 1). Следует отметить, что при последовательной экстракции наибольшее количество битума извлекается хлороформом, вдвое меньшее спирто-бензолом и минимальное — тройной смесью ацетона, бензола, метанола. Указанное

Таблица 1

Элементарный состав битума сланца дзунбаинской свиты

Наименование растворителя	Выход битума на породу в %	Элементарный состав в %					СН	Кислотность	Внешний вид битума
		C	H	S	N	O			
Хлороформ	1,31	85,09	11,40	1,06	0,81	1,64	7,4	8,53	Темно-коричневый, липкий
Спирто-бензол	0,72	77,00	9,22	2,74	0,83	10,21	8,3	13,8	Черный, блестящий, порошкообразный
Смесь: бензол ацетон — метанол	0,015	71,46	9,45	—	$\frac{O+N+S}{19,09}$	—	7,5	52,57	Темно-коричневый, твердый, блестящий
Сумма . .	2,05	—	—	—	—	—	—	—	—

соотношение растворимости органического вещества характерно для группы образований нефтяного ряда.

Внешний вид хлороформенного экстракта представляет собой темно-коричневую липкую массу, в то время как последующие экстракты окрашены в черный цвет и имеют твердую консистенцию.

Значительный интерес представляет элементарный состав экстракта, выделенного хлороформом. Высокое процентное содержание углерода и водорода и низкие показатели для кислорода и чисел кислотности указывают на нефтяную природу битума. Наоборот, спирто-бензольный экстракт резко обогащен кислородом и приближается по своему составу к образованиям угольного ряда.

При разделении битума дзунбаинской свиты на компоненты удалось установить, что в асфальтово-смолистой части его находится значительное количество кислых смол, растворимых в ацетоне. Общая сумма их равна 43,87%. Асфальтены также присутствуют в битуме в сумме 9,01%, а нейтральные смолы, нерастворимые в ацетоне, составляют величину, равную всего лишь 3,25%.

Процентное содержание масел в битуме невелико (36,65% — см. табл. 2).

Таким образом, совершенно очевидно, что главной составной частью битума сланцев являются асфальтово-смолистые компоненты.

Высокий коэффициент рефракции и низкое содержание водорода указывают скорее на нафтеноароматическую природу масел, а промежуточная фракция, имеющая еще более высокий коэффициент преломления, ароматизирована сильнее, чем масла (табл. 3).

Элементарный состав отдельных фракций смол вполне укладывается в нормы, характерные для битумов нефтяного ряда.

Из приведенных данных достаточно ясно, что битум сланцев района Дзун-Баин имеет асфальтовое основание с четко выраженной нефтяной природой.

В связи с тем, что битуминозные сланцы дзунбаинской свиты непосредственно контактируют с нефтьсодержащими породами, возникла мысль, что глинистые породы дзунбаинской свиты яляются нефтепроизводящими для нефти того же района.

При сравнительном изучении компонентов битума и нефти района Дзун-Баин прежде всего бросается в глаза почти вдвое большее содержание масляной фракции в нефти по сравнению с битумом (табл. 2 и 3). Судя по коэффициенту рефракции масел (1,4895), выделенных из нефти, надо думать, что количество парафино-нафтеновых соединений в них значительно выше, чем в маслах, выделенных из битума сланцев дзунбаинской свиты (1,5090).

Ароматические соединения, обладая высокой адсорбционной способностью, могли концентрироваться в битуме породы при миграции нефти из дзунбаинской свиты в коллектор.

Таблица 2

Состав битума битуминозной пачки дзунбаинской свиты

Наименование компонентов	Выход в % на битум	Элементарный состав, в %					С/Н	Кислотность	Коэфф. рефракц.	Характеристика компонентов
		С	Н	S	N	О				
Масла	36,65	86,76	12,57	0,21	0,00	0,46	6,9	0,00	1,5090	Желтые, вазелинообразные
Промежуточная фракция	7,22	87,37	11,05		O+N+S = 1,58		7,9	0,00	1,5503	Желтая, вязкая
Растворимые силикагелевые смолы: бензольные	23,49	84,29	10,23	0,73	1,90	2,85	8,2	1,07	—	Красновато-коричневые, блестящие, липкие, неподвижные
ацетоновые	20,38	79,51	10,11	2,20	2,16	6,02	7,9	16,9	—	Коричневые блестящие, хрупкие
Смолы, нерастворимые в ацетоне	3,25	82,32	10,60		O+N+S = 7,08	—	7,8	—	—	Темно-коричневые, блестящие, хрупкие
Асфальтены, растворимые в ацетоне	5,03	76,02	8,18	—	1,89	O+S = 13,91	9,3	—	—	Коричневато-черные, блестящие, хрупкие
Асфальтены, нерастворимые в ацетоне	3,98	79,13	9,72	—	2,13	O+S = 9,02	8,1	—	—	Коричневато-черные, блестящие, хрупкие
Сумма	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—	

Таблица 3

Состав нефти района Дзун-Баин

Наименование компонентов	Выход, в %		Элементарный состав в %					С/Н	Числа				Коэфф. рефракц. при 20°	Характеристика компонентов
	на нефть	на тяжелый остаток	С	Н	S	N	О		кислотности	омыления	эфирности	йодные		
Масла	62,73	69,93	86,72	13,40	0,00	0,00	0,00	6,4	0,00	0,00	0,00	2,21	1,4895	Парафинистые, темно-зеленые
Промежуточная фракция	3,33	3,71	86,55	12,94	0,00	0,00	0,51	6,7	0.00	0,00	0,00	—	—	Темно-зеленая, парафинистая
Растворимые силикагельные смолы: бензольные	3,53	3,93	86,28	10,50	0,27	1,87	1,08	8,2	1,71	5,45	3,74	—	—	Темно-коричневые, вязкие
хлороформенные	0,18	0,20	82,04	10,41	1,95	1,64	3,96	7,8	5,91	15,88	9,97	—	—	Темно-коричневые, вязкие
ацетоновые	1,00	1,12	81,19	10,13	1,35	1,68	5,65	8,0	10,97	19,86	8.89	—	—	Темно-коричневые
Смолы, нерастворимые в ацетоне	18,86	21,02	86,74	11,36	—	1,33	O+S = 5,74	7,6	1,56	6,35	4,79	—	—	Черные, блестящие, вязкие
Асфальтены, растворимые в ацетоне	0,02	0,02	82,88	11,38	—	O+N+S = 5,74		7,2	—	—	—	—	—	Коричневые, матовые
Асфальтены, нерастворимые в ацетоне	0,06	0,07	83,78	9,18	—	1,03	O+S = 6,01	9,1	—	—	—	—	—	Черные, хрупкие, блестящие
Сумма	89,71	100,00	—	—	—	—	—	-	-	—	—	—	—	

К компонентам, содержащим незначительное количество активных групп, относятся нерастворимые в ацетоне смолы с чрезвычайно низкой адсорбционной способностью, которые входят в состав нефти в большем количестве, чем в состав битума. Наоборот, продукты, обладающие высокой адсорбционной способностью, как, например, растворимые в ацетоне смолы и асфальтены, доминируют в битуме породы дзунбаинской свиты.

Таким образом, распределение компонентов в нефти и битуме и их химический состав не противоречат возможности существования генетической связи между ними. Формирование наиболее асфальтизированного битума сланца по сравнению с нефтью связано, вероятно, с адсорбционными свойствами пород, которые удерживали наиболее активные группы соединений.

Однако пресноводный характер пород может вызвать возражения против высказанного положения. Но если принять во внимание возможность нефтеобразования не в морских условиях, то в этом случае и дзунбаинская свита может быть признана нефтепроизводящей. Однако этот вывод является пока гипотетическим и нуждается в дальнейшем исследовании.

Таблица 4

Элементарный состав нефти Ключи-Стволовая и хлороформенных битумов сланцев

Наименование образца	Элементарный состав в %					C_iH	Числа	
	C	H	S	N	O		кислотности	омыления
Ключи-Стволовая								
Сырая нефть	85,76	11,75	0,37	2,12		7,4	—	—
Монголия								
Битум сланца битуминозной пачки дзунбаинской свиты	85,09	11,40	1,06	0,81	1,64	7,4	8,53	—
Тургa								
Битум горючего сланца	78,18	11,41	1,05	9,36		6,8	42,63	122,2
Гусиное озеро								
Битум бумажного сланца	76,39	10,13	1,78	1,11	10,69	7,5	66,79	135,7

Сравнение элементарного состава хлороформенного битума пород дзунбаинской свиты и элементарного состава сырой нефти Ключи-Стволовая показали близкое сходство между ними и резкое различие с битумами тургинских сланцев (табл. 4). Воскообразные соединения, судя по составу битумов тургинских сланцев, в естественных условиях остались мало измененными и не привели к образованию продуктов нефтяного ряда. Следовательно, условия преобразования органического вещества в сланцах дзунбаинской и тургинских свит не были сходными и привели к образованию различного типа битумов, причем наиболее глубокому изменению подверглось материнское вещество дзунбаинских сланцев, дошедшее до стадии нефтяных битумов.

Сходство состава нефти Ключи-Стволовая и битума сланца дзунбаинской свиты представляет большой интерес с точки зрения возможного существования в мезозойских отложениях района Прибайкалья сланцев, аналогичных по своему составу дзунбаинским.

Таким образом, если считать, что битуминозные сланцы дзунбаинской свиты являются нефтематеринскими для дзунбаинской нефти, то не будет ничего невероятного в предположении, что источник нефти Байкала следует искать в аналогичных им сланцах. Однако эти выводы нуждаются в дальнейшей проверке.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
18 IX 1957

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ГЕОЛОГИЯ

В. И. СЛАВИН

НАХОЖДЕНИИ ТРИАСОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НА ЮЖНОМ СКЛОНЕ БОЛЬШОГО КАВКАЗА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 5 VII 1957)

Триасовые отложения на южном склоне Большого Кавказа до сих пор не были известны. Обычно большинством исследователей указывался факт трансгрессивного налегания юрских отложений на палеозойские осадочные и метаморфические толщи, но так как базальные конгломераты обычно отсутствуют, то чаще отмечался тектонический контакт между лейасом и палеозоем. Некоторые исследователи все же, рассуждая теоретически, допускали возможность нахождения пород триасового возраста ([1], [2]). В 1955 — 1956 гг. мы детально изучали в процессе геологической съемки верховья бассейна р. Мзымты. Вблизи сел. Эстонское, на правом берегу реки Мзымты нами был описан следующий разрез (снизу вверх):

1. Песчаники серые, слюдистые, чередующиеся с песчанистыми сланцами.

2. Известняки, черные битуминозные, местами коричневатые с тонкими прослоями сланцев.

3. Песчаники мелко-зернистые, плотные, слюдистые, кварцевые, в отдельных прослоях кварцитовидные. . . . . Видимая мощность этих слоев 40—50 м

4. Песчаник известковистый с мелкой галькой кварца, обломками брахиопод и криноидей, а также кораллов . . . . . Мощность 0,5 м

5. Известняки, тонкослоистые, мелкокристаллические, перемежаются с известняками светлыми, более массивными. Мощность известняков достигает 50 м. Известняки эти рифогенные, сильно перекристаллизованы, по простиранию выдерживаются слабо, так как представляют собой линзовидное тело.

В известняках были обнаружены одиночные и колониальные кораллы, среди которых Т. Г. Ильина определила Margarosmilia sp., Thamnastraea meriani Stopp. var. Reus. Оба коралла характерны для верхнетриасовых отложений. Они были описаны из кессенских слоев Тирольских Альп.

Род Thamnastraea широко развит в норийских известняках северного склона Большого Кавказа.

Между слоем 3 и 4 намечается небольшой перерыв в осадконакоплении, но является ли этот перерыв региональным, свидетельствующим о границе яруса или отдела, или местным — сказать пока невозможно.

Триасовый возраст этих отложений подтверждается и тем, что выше известняков на левом берегу р. Мзымты трансгрессивно залегают базальные слои нижнего лейаса.

Лейас начинается здесь с песчаников, в основании которых располагаются местами конгломераты с кварцевой галькой. Песчаники переслаиваются со сланцами и постепенно переходят в мощную сланцевую свиту, в которой встречено две пачки песчаников и несколько про-

слоев и линз песчанистых известняков с галькой кварца и линзами конгломератов. Ниже этих известняков в сланцах Ю. Н. Пастушенко в 1955 г. обнаружил обломок Arietites sp., а позднее здесь же мы нашли более хороший образец Arietites bucklandi Sow., руководящую форму синемюрского яруса. Таким образом, отчетливо выявляется доюрский возраст известняков у сел. Эстонское.

Перерыв между триасом и юрой, по-видимому, не имел регионального значения, так как конгломерат местами исчезает, и тогда переход известковистых сланцев, покрывающих известняки, в песчано-сланцевую толщу лейаса становится постепенным; в то же время местами базальные слои лейаса ложатся на различные горизонты нижележащих пород.

Слои, располагающиеся ниже слоя 1 в описанном разрезе триаса, вскрываются скважиной, пробуренной непосредственно у основания Эстонского обнажения. Эта скважина, глубиной свыше 350 м, прошла по очень своеобразному тонко ритмичному флишу и из него не вышла. Флиш трехчленный. В основании каждого ритма располагается серый конгломерат, состоящий из хорошо окатанной круглой гальки, размером до 2 см и плоской гальки черных плотных сланцев размером до 10 см, цемент песчаный, иногда обильный; во втором элементе ритма залегает песчаник, серый, мелко- и средне-зернистый кварцевый; в третьем элементе черный глинистый сланец, плотный, напоминающий аспидные сланцы среднего лейаса. Мощность ритма в верхних частях разреза, т. е. вблизи известняков, колеблется от 10 до 15 м, а в средних частях не превышает 1,5—2 м.

Ближе к забою скважины ритмичность флиша опять становится более грубой, пласты песчаников и сланцев достигают мощности 6—10 м каждый. Вниз по разрезу строгая ритмичность исчезает и появляется мощная толща черных глинистых, иногда кремнистых сланцев.

Эта сланцевая свита, очень сходная с лейасовой и ранее включаемая всеми исследователями в лейас, прослеживается вдоль левого берега р. Мзымты на значительное расстояние. Мощность ее велика, измеряется многими сотнями метров. Среди сланцев, по-видимому, на разных уровнях, встречается несколько прослоев и линз известняков — серых мраморизованных, тонкослоистых, а также пачки тонкозернистых песчаников и полосчатых алевролитов.

Породы триаса метаморфизованы довольно сильно, смяты в крутые изоклинальные складки, слагая здесь на левом берегу р. Мзымты ядро довольно крупной антиклинали северо-западного простирания. Северное крыло этой антиклинали оборвано сбросом, по которому непосредственно к триасу примыкает средний лейас. Сланцы триаса прорваны многочисленными дайками диабазов. Подошва триаса в долине Мзымты не вскрывается, но севернее в верховьях рр. Уруштена и Малой Лабы, на водоразделе их с Мзымтой было установлено, что ниже сланцевой свиты триаса располагаются известняки верхней перми.

Таким образом, на южном склоне Главного Кавказского хребта имеется, по-видимому, непрерывный разрез от перми до байоса, представленный мощными сланцевыми и флишевыми толщами.

Любопытно в связи с этим отметить, что детальное изучение фаций триасовых отложений в передовом антиклинории Кавказа на северном склоне в бассейне рр. Белой и Лабы показало, что вдоль южной границы распространения этих отложений береговые фации отсутствуют, снос обломочного материала с юга, т. е. со стороны Главного хребта, не четко выражен, суммарные мощности с севера на юг не испытывают уменьшения, —другими словами, близости береговой линии на юге не ощущается. Этот вывод вполне увязывается с открытием мощных триасовых отложений на южном склоне. Тип отложений триаса северного и южного склонов резко отличается: на северном склоне формации субплатформенного типа, а на южном — типичные геосинклинальные, свидетельствующие о мощном прогибании геосинклинали в это время.

Описанные триасовые отложения южного склона могут параллелизоваться с триасом Крыма, тем более, что нижние части разреза таврической формации отвечают, по-видимому, не только верхнему, но и среднему, а, может быть, и нижнему триасу. Так же как на Кавказе, они подстилаются, судя по глыбам известняков, карбонатными фациями верхней перми.

Триасовые отложения на южном склоне западной части Большого Кавказа, по-видимому, широко распространены, но выделение, а тем более расчленение их встречает большие трудности в связи с отсутствием маркирующих горизонтов, бедной фауной и литологическим сходством с отложениями лейаса.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. Р. Кахадзе, Тр. Геол. инст. АН ГрузССР, сер. геол., в. 3 (8) (1957). [2] В. П. Ренгартен, Геол. СССР, 10, 1941. [3] В. Н. Робинсон, Изв. ВГРО 3, в. 73 (1932).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

П. И. ДОРОФЕЕВ

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ПЛИОЦЕНОВОЙ ФЛОРЕ КАМЫ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 18 VI 1957)

Плиоценовая флора Русской равнины изучена еще очень слабо, хотя она имеет исключительное значение в познании развития третичной флоры и происхождения современной, так как именно в плиоцене произошла трансформация арктотретичной, или тургайской, флоры, состоящей в основном из внеевропейских и вымерших видов, сохранившихся в Восточной Азии, Северной Америке и других убежищах, или видов к ним близких,— флорой плейстоценовой, почти полностью современной. Классические работы по плиоценовым флорам Западной Европы ([11–16]), которыми обычно пользуются флористы, заполняя пробел в наших знаниях по плиоцену Русской равнины, а также и новые работы по плиоценовым флорам Кавказа ([8, 9]), в силу чисто географического положения этих местонахождений и в настоящее время являющихся убежищами третичной флоры, воспроизводят еще очень богатую флору, в значительной степени сохранившую элементы не только тургайской, но даже и полтавской флор. Это обстоятельство, в свою очередь, породило совершенно неверное представление о том, что и растительность Русской равнины в плиоцене была также богатой и что эта богатая плиоценовая флора погибла и заменилась современной только в плейстоцене.

В действительности же при первом знакомстве с плиоценовыми флорами Воронежской обл. ([10]), Самарской Луки ([6]), Украины ([2]), Камы ([4]) видно, что флора Восточной Европы с самого начала плиоцена была близкой к современной, намного беднее кавказской и западно-европейской, и только в качестве довольно редких реликтов в ней сохранились пережитки миоценовой флоры.

Каждая находка плиоценовой флоры на Русской равнине интересна, с одной стороны, тем, что она пополняет наши сведения о плиоценовой флоре вообще, но, с другой, тем, что на Русской равнине эти находки, несмотря на их фрагментарность, происходят из истинно плиоценовых отложений, так как даже нижнеплиоценовый возраст некоторых западно-европейских флор, например флоры Пон-де-геля в Кантале ([13]), Франкфурта-на-Майне ([11]) и Ревера в Голландии ([14]), очень сомнителен.

В настоящей заметке сообщается о новой находке плиоценовых флор на Каме. Эти флоры были получены из небольших образцов пород, взятых из кернов скважин, вскрывших кинельские слои, относимые геологами к среднему плиоцену, но возможно соответствуюших и нижнему плиоцену. Скважина № 1481 пробурена на VII плиоценовой террасе левого берега Камы близ с. Биклянь, в 18 км от г. Набережные Челны, скважина № 2700 а — на высокой пойме левого берега Камы, у г. Камские Поляны. Кинельские отложения здесь представлены глинами и песками с прослоями в них растительной трухи, залегают на размытой поверхности пород

Таблица 1

	Скважина № 1481					Скважина № 2700 а
	132,7—133,0 м	114,2—114,3 м	110,94	76,40—76,45 м	27,85—27,90 м	51,40—51,75 м
Bryales gen.	+	+	+	+	+	+
Salvinia tuberculata Nikitin				+		
Salvinia sp.				+	+	+
Selaginella pliocenica Doror.				+		+
Picea sp.	+	+	+	+	+	+
Abies sp.			+			
Larix sp.	+	+	+	+		+
Pinus sp.					+	
Typha sp.					+	+
Sparganium cf. simplex Huds.						+
Potamogeton sp.				+		+
Najas marina L.		+				
Alisma sp.					+	+
Scirpus cf. lacustris L.				+		
S. cf. Palibinii Nikit.				+		
S. cf. silvaticus L.						+
Scirpus sp.			+			
Cyperus cf. glomeratus L.						+
Cyperus sp.		+				+
Eleocharis sp.			+			
Carex sp.	+	+		+	+	+
Dulichium vespiforme C. et E. M. Reid					+	
Betula sp.		+	+			
Morus cf. nigra L.				+		
Morus sp.						+
Urtica dioica L.					+	
Rumex maritimus L.			+			
Rumex sp.						+
Polygonum lapathifolium L.					+	
Polygonum sp.						
Chenopodium rubrum L.		+		+		
Chenopodium sp.						+
Stellaria sp.				+		
Brasenia sp.						+
Nuphar sp.				+		
Ceratophyllum demersum L.						+
Ranunculus cf. sceleratus L.				+		+
Ramunculus sp.						+
Thalictrum sp.				+		
Rubus sp.	+			+	+	+
Potentilla sp.	+	+	+		+	
Stephanandra minima Dorof.	+					
Euphorbia sp.	+			+		
Linum sp.			+			
Acer sp.						+
Hypericum coriaceum Nikit.				+	+	+
H. sp.						+
Viola sp.	+	+	+	+	+	+
Decodon globosus (E. M. Reid) Nikit.				+		+
Cornus cf. alba L.						+
Umbelliferae gen.			+	+		+
Lycopus sp.				+		
Stachys sp.				+		
Labiatae gen.					+	+
Solanum nigrum L.						+
Sambucus sp.	+			+		+
Weigela Kryshtofovichiana Dorof.				+		
Valeriana sp.			+			
Eupatorium cannabinum L.				+		
Carpolithes sp.						+

верхней перми и перекрываются озерно-лиманными отложениями с фауной, относимой к акчагыльскому ярусу. После обработки из образцов пород были выделены семена, плоды, мегаспоры, хвои, веточки и другие остатки, по которым установлены растения, приведенные в табл. 1. Значительная часть определений сделана до рода из-за фрагментарности или небольшого количества остатков.

Новые образцы кинельских слоев в сравнении с ранее изучавшимися ([4, 6]) дали несколько новых, ранее здесь не известных форм, как Selaginella pliocenica, Abies, Morus cf. nigra, Stephanadra minima, Weigela Kryshtofovichiana, Brasenia, хотя в них отсутствуют другие экзоты, установленные в первых образцах,— Tsuga, Azolla pseudopinnata; Najas foveolata, Actinidia и др. Общий же облик воспроизводимой флоры остается прежним: темнохвойная тайга с миоценовыми реликтами, несколько напоминающая ситхинские или нижнеамурские леса. В этой тайге несомненно участвовали еще многие широколиственные древесные породы, более разнообразным был подлесок из кустарников и лиан, особенно же много экзотов было среди травянистых растений, хотя изученные ископаемые флоры еще не воспроизводят этого богатства во всей полноте. Однако в этой флоре уже отсутствовали таксодиевые и многие широколиственные породы — ведущие члены олигоценово-миоценовых флор. К кинельскому веку темнохвойная тайга стала господствующим типом растительности на Русской равнине, следовательно появление здесь ее элементов относится по крайней мере на миоцен. К плиоцену оформились основные ландшафтные зоны равнин: арктическая, таежная, зона открытых пространств к югу от широты Куйбышева — Воронежа, хотя эти зоны еще заметно отличались от современных и по составу и по строению.

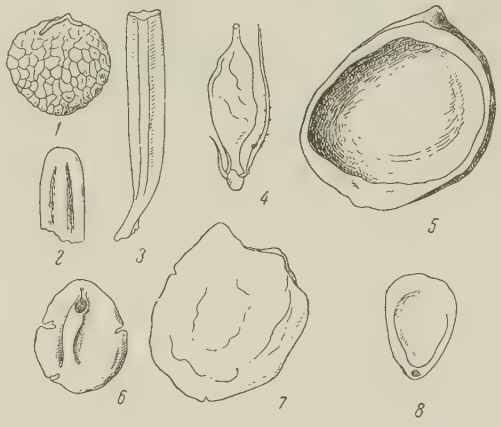


Рис. 1. *1*—Selaginella pliocenica Dorof., мегаспора, 30×; *2—3* Abies sp., обломки хвой, 9×; *4* — Dulichium vespiforme C. et E. M. Reid., орешек, 16×; *5* — Cornus cf. alba L., косточка, 9×; *6* — Stephanandra minima Dorof., семя, 9×; *7* — Morus cf. nigra L., семя, 16×; *8* — Decodon globosus (E. M. Reid) Nikit., семя, 16×

Наиболее интересными растениями описываемых флор являются:

1. Selaginella pliocenica Dorof. Мегаспоры шаровидные, 0,6—0,8 мм в диаметре, с трехлучевым рубцом, ячеистые; ячейки 4—6-угольные, не всегда правильные, стенки их невысокие, извилистые, на стыках утолщенные; поверхность дна ячеек матово-зернистая, голубовато-зеленовато-серая. Современные аналоги — североамериканские виды S. apoda (L.) Fern. и S. densa Rydb. Очень характерный вид для плиоцена Воронежской обл., Камы, Башкирии, Кавказа. Близкие к нему виды известны из верхнего мела Евразии.

2. Stephanandra minima Dorof. Семя 2,8 × 2,0 мм, анатропное, косо-яйцевидное, у верхушки с одного боку сжатое, с косым ребром, на торце которого находится микропиле и овальный рубчик; кожура толстая, измятая, снаружи блестящая, коричневая, с округло-многоугольными клетками. Этот род в настоящее время содержит 4 вида, распространенных только в Японии и Корее. Аналогом ископаемого является S. Tanakae Franch. et Sav. — кустарник до 2 м высоты, ныне произрастающий в Японии. В ископаемом состоянии этот вид по семенам был установлен в третичных отложениях Западной Сибири, Алтая (=Staphylea

minima Dorof. ([5])), Урала (=Carpolithes sp. 2 ([1])) и Польши(=Aquilegia

Ботанический институт им. В. Л. Комарова
Академии наук СССР

Поступило
17 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. И. Дорофеев, Бот. журн., **37**, № 6 (1952). [2] П. И. Дорофеев, ДАН, **102**, № 5 (1955). [3] П. И. Дорофеев, Тр. БИН АН СССР, сер. 1, в. 2 (1955). [4] П. И. Дорофеев, Сборн. к 75-летию акад. В. Н. Сукачева, Изд. АН СССР (1956). [5] П. И. Дорофеев, ДАН, **109**, № 5 (1955). [6] П. И. Дорофеев, ДАН, **110**, № 4 (1956). [7] П. И. Дорофеев, А. А. Межвилк, ДАН, **110**, № 3 (1956). [8] А. А. Колаковский, Тр. Сухумск. бот. сада, в. 3 (1954). [9] А. А. Колаковский, Тр. Сухумск. бот. сада, в. 9 (1956). [10] П. А. Никитин, Плиоценовые и четвертичные флоры Воронежской обл., Изд. АН СССР, 1957. [11] K. Mädler, Abh. Sensck. Nat, ges. Frankufrt. a/M., Abh. 446, 1939. [12] E. M. Reid, Quart, J. Geol. Soc. London, **76** (1920). [13] E.M.Reid, Bull. Soc. Geol. France, **23** (1923). [14] C.Reid, E.M. Mededeel Rijksosp. Delfstoffen, Hague, № 6 (1915). [15] W. Szafer, Rozpr. Mat.-przyrodn. Krakow, **72**, № 1 (1946); **72**, № 2 (1947). [16] W. Szafer, Inst. Geol. Prace, Warszawa, **9**, 1954.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ЦИТОЛОГИЯ

В. В. БОБКОВА, Л. С. ГОЛЬДИН и В. Н. МЯСИЩЕВ

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ НЕРВНЫХ КЛЕТОК КОРЫ МОЗГА ПРИ СОСТОЯНИИ ИНТЕНСИВНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

(Представлено академиком Л. А. Орбели 15 VII 1957)

Светооптическая морфология накопила за последние десятилетия новые данные о тех изменениях, которые имеют место в соматических и нервных клетках при различных функциональных состояниях. Здесь в особенности следует отметить исследования Касперссона и его сотрудников ([11-13]), которые изучали роль ядра в клеточном обмене веществ.

Применив электронную микроскопию для уточнения этого вопроса, мы изучали субмикроскопическую структуру нервных клеток коры головного мозга белых крыс.

Изучались два состояния: состояние возбуждения, вызванное условным раздражителем при электрокожном подкреплении, и состояние сильного возбуждения, вызванное электросудорожным воздействием.

Для выработки условной двигательной реакции была применена методика, разработанная Е. А. Владимировой ([2]); для вызова электросудорог использовался электрошоковый аппарат. Применялся ток в 85—95 в, длительностью 0,5 сек., который пропускался через мозг с помощью электродов, укрепленных на голове позади ушей. В соответствующем состоянии животное быстро умерщвлялось погружением в жидкий азот на 3—5 сек., что вызывало почти мгновенную смерть. Мозг при этом быстро охлаждался, но за такой короткий срок не успевал дойти до состояния глубокого замерзания. Более детально методика описана в другом месте ([5]). Для получения сверхтонких срезов был применен метод, разработанный Л. С. Гольдиным ([4]).

Изучался мозг у 20 животных, из них 4 животных, находившихся в состоянии относительного покоя, 13 — в состоянии возбуждения на разных стадиях выработки двигательной условной реакции и дифференцировки, 3 — в состоянии сильнейшего возбуждения в результате электросудорожного воздействия. Выяснение структурных изменений в клетках коры мозга, наступающих в начальной стадии выработки условной двигательной реакции, в стадии полной выработки условной реакции и поздней дифференцировки, является предметом дальнейшего исследования.

Данные, полученные нами при изучении мозга контрольных животных, описаны в работах ([3,5]).

Приводимые на рис. 1 снимки получены с нервных клеток, расположенных в двигательной области коры, цитоархитектонику которой можно сравнивать с 6-м полем Бродманна.

На рис. 1 *А* изображена нервная клетка с ядром овальной формы, имеющим сложное строение. Содержимое ядра состоит из образований палочковидной формы, напоминающих по своему строению хромосомы (*х*), и зерен неправильной формы, соответствующих зернам хроматина. Размер этих зерен колеблется от 0,05 до 0,7 μ. Зерна и палочковидные элементы связаны в общую систему посредством тончайших волоконец, которые можно срав-

нивать с лининовыми нитями. Оболочка ядра имеет в поперечнике около 0,2 μ. На границе верхней и средней трети в ней с обеих сторон видны впячивания (*в*), которые можно было бы сравнивать с проводящими трубками, описываемыми Альтманном ([10]), однако связь этих образований с ядрышком отсутствует, что противоречит утверждению Альтманна о том, что подобное устройство служит для выведения гетерохроматина и рибонуклеотидов из ядра в протоплазму. Ядрышко расположено у нижнего конца ядра и прилегает к ядерной оболочке. Последняя на некотором протяжении отвернута вправо (*оо*), так что полость ядра здесь как бы непосредственно сообщается с клеточной протоплазмой. В клеточной протоплазме видны зерна неправильной формы, имеющие агрегатное строение, которые соответствуют зернам Ниссля (*н*), и удлиненные образования, имеющие в поперечнике 0,2—0,3 μ и в длину 5—7 μ и более. Эти образования (*нф*), по-видимому, соответствуют нейрофибриллям, известным из светооптической гистологии.

Клетка, изображенная на рис. 1 *А*, взята из коры мозга животного, убитого в состоянии общего возбуждения в стадии недостаточно прочно выработанной условной двигательной реакции. Клетки, подобные изображенным на рис. 1 *Б* и *В*, обнаруживались нами часто в коре мозга животных, убитых в состоянии прочно выработанной дифференцировки.

На рис. 1 *Б* представлена клетка, отличающаяся по своему строению от предыдущих. В ядре обращают на себя внимание крупные зерна неправильно округлой формы, имеющие в поперечнике 0,2—0,4 μ, т. е. находящиеся в пределах разрешения светового микроскопа. В центральной части ядра зерен меньше. На периферии ядра эти зерна местами образуют скопления. Такие же зерна видны в самой ядерной оболочке (*о*) и за пределами ядра в клеточной протоплазме, где некоторые из них прилегают к ядерной оболочке с наружной стороны, что, по-видимому, связано с их перемещением из ядра в клеточную протоплазму. Ядрышко (*як*) смещено на самую периферию ядра, где оно прилежит к разрыхленной оболочке. Последняя в этом месте сохранилась частично. Протоплазма рассматриваемой клетки содержит мало зернистых включений, что, возможно, связано с выхождением вещества, образующего эти включения, за пределы клетки.

На рис. 1 *В* изображена нервная клетка, имеющая некоторые особенности строения в сравнении с предыдущей. Оболочка ядра здесь утолщена, разрыхлена и во многих местах отсутствует. Ядрышко, по-видимому, в срез не попало или оказалось вытолкнутым из ядра. Центральная часть ядра значительно светлее, чем периферическая. Количество зерен в центральной части ядра невелико, вместо них здесь преобладают образования в форме колечек, соединяющихся в группы. Основная масса зернистых элементов расположена в периферической части ядра в районе ее оболочки. Многие зерна, такой же формы и вида, находятся за пределами ядра в области клеточной протоплазмы, где они образуют скопления, непосредственно прилегающие к ядерной оболочке с наружной стороны. Эти зернистые скопления морфологически соответствуют оболочечным нуклеотидам (*он*), описанным Гиденом. В отдельных местах они перекрывают район ядерной оболочки с наружной и с внутренней сторон, т. е. частично находятся в полости ядра, частично расположены в клеточной протоплазме.

Нервные клетки, подобные изображенной на рис. 1 *Г*, весьма часто обнаруживались нами в коре центральной области мозга у животных, убитых в состоянии возбуждения, вызванного электросудорожным воздействием. Оболочка ядра рассматриваемой клетки обнаруживается лишь в верхней и левой части. В остальных местах оболочка отсутствует, хотя ядро по всей окружности отграничено от клеточной протоплазмы. Центральная часть ядра, как и некоторых других описанных выше ядер, представляется более светлой вследствие того, что здесь находится меньше зернистых элементов, большая часть которых скопляется на периферии ядра в районе ядерной оболочки. Можно видеть, что эти элементы (*он*),

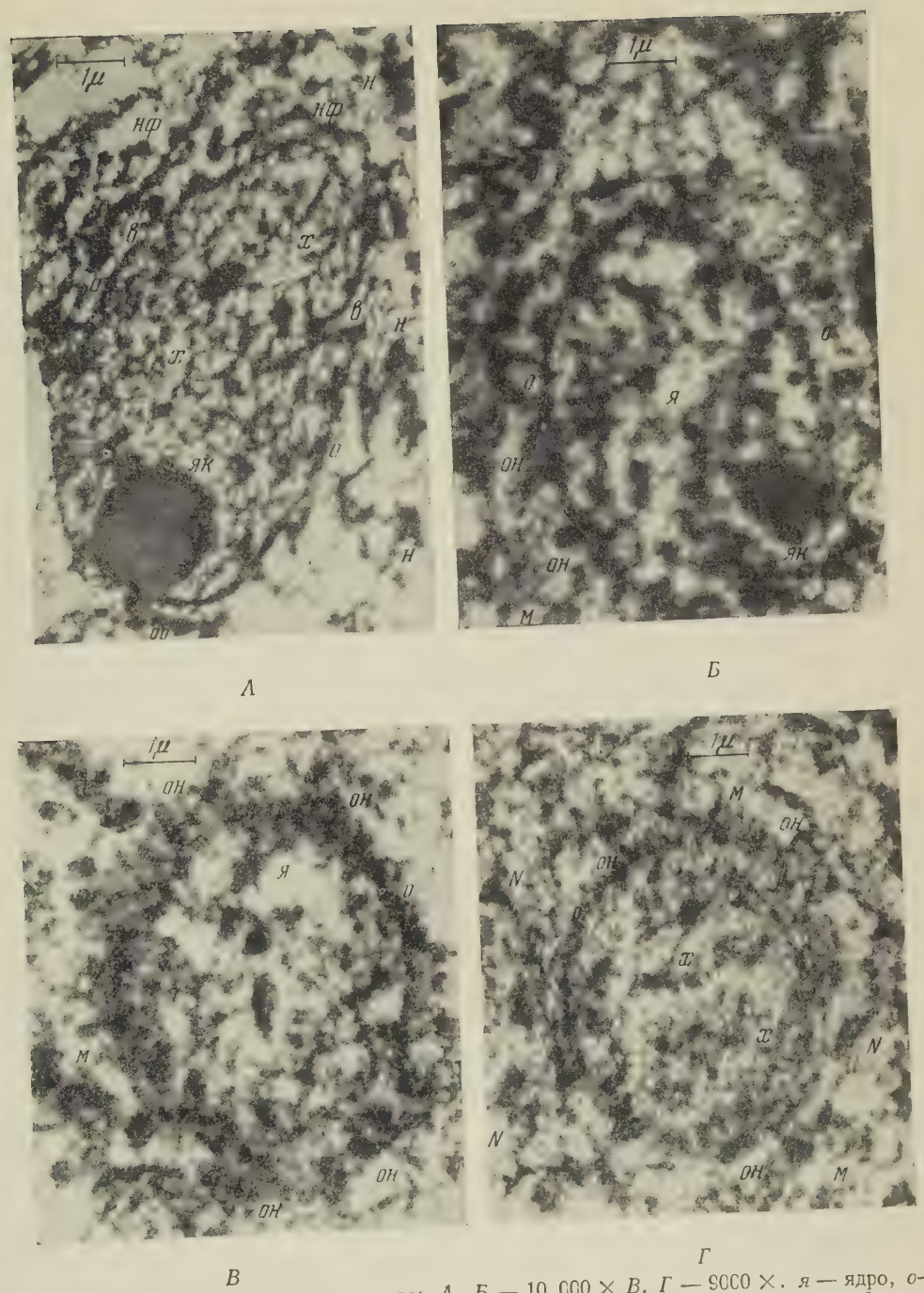


Рис. 1. Нервные клетки коры мозга: *А*, *Б* — 10 000 × *В*, *Г* — 9000 ×. *я* — ядро, *о* — оболочка ядра; *в* — впячивание оболочки ядра; *як* — ядрышко, *со* — отворот оболочки ядра; *м* — митохондрии или микросомы, *N* — нисслевское вещество, *сн* — оболочечные нуклеотиды, *нф* — нейрофибрилли, *х* — хромосомы

перекрывая район ядерной оболочки, распространяются в области, которую следует рассматривать как клеточную протоплазму. Здесь изменения морфологически сходны с теми, которые имеются в нервных клетках животных, убитых в состоянии возбуждения, вызванного условным раздражителем и при дифференцировке, но являются более массивными.

Таким образом, состояние возбуждения нервных клеток коры мозга, вызванное условным раздражителем при электрокожном подкреплении или электросудорожным воздействием, сопровождается рядом изменений в этих клетках. Наиболее важными являются изменения, имеющие место в ядре. Здесь наряду с явлениями агрегации зернистых элементов ядра наибольшее значение имеет усиленное перемещение содержимого ядра в клеточную протоплазму, что сопровождается частичным или полным исчезновением ядерной оболочки. Все эти явления, как мы полагаем, связаны с разной степенью паранекроза ([9]).

Хотя наблюдаемые нами картины находятся в полном согласии с наблюдениями Касперссона и его сотрудников, однако нет оснований считать, что в описываемый процесс вовлекается исключительно материал ядрышка и гетерохроматин. Наши снимки показывают, что кроме ядрышка в процесс вовлекается и весь остальной ядерный материал, из которого формируются зернистости ядра, выявляемые на фиксированных препаратах, что находится в согласии с представлениями многих авторов ([6–8] и др.). Согласно наблюдениям Александрова, Манойлова и Орлова ([11]) это соответствовало бы состоянию необратимого паранекроза, однако для окончательного суждения по этому вопросу требуются дальнейшие наблюдения.

Наши данные подтверждают точку зрения Альтманна ([10]) и показывают, что явления, имеющие место в нервных клетках коры мозга, находящихся в состоянии сильного возбуждения, как и явления, разыгрывающиеся в клетках секреторных органов, находящихся в состоянии функциональной активности, носят принципиально один и тот же характер.

На основании данных литературы и наших собственных наблюдений состояние возбуждения нервных клеток можно себе представить как процесс, при котором ядерный хроматин и рибонуклеотиды перемещаются из ядра в протоплазму нервной клетки и затем выходят за пределы последней.

Психоневрологический институт
им. В. М. Бехтерева
Ленинград

Поступило
3 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. Н. Александров, С. Е. Манойлов, Б. А. Орлов, ДАН, **83**, № 5 (1952). [2] Е. А. Владимирова, ДАН, **95**, № 4 (1954). [3] Л. С. Гольдин, ДАН, **102**, № 5 (1955). [4] Л. С. Гольдин, Я. Ю. Комиссарчик, ДАН, **95**, № 1 (1954). [5] Л. С. Гольдин, В. Н. Мясищев, Журн. высш. нервн. деят., **6**, 621 (1956). [6] Л. Ф. Ларионов, Тр. Всесоюзн. конфер. патологоанатомов, 1956, стр. 364. [7] Н. В. Макаров, Усп. совр. биол., **41**, в. 1 (1956). [8] Л. Б. Левинсон, Г. Н. Платонова, ДАН, **58**, № 8 (1947). [9] Д. Н. Насонов, В. Я. Александров, Реакция живого существа на внешние воздействия, 1940. [10] H. W. Altmann, Naturwissenschaften, H. 5, 348, 397 (1952); Zs. f. Krebsforsch., 58,632 (1952); Klin. Wochenschr., H. 13/14, Jg. 33, 306 (1955); [11] T. C. Caspersson, Die Naturwissenschaften, H. 3, 29, Jg. 33 (1941). Cell Crowth and Cell Function, 1950. [12] T. Caspersson, H. Landstron-Hyden, L. Aquilonius, Chromosoma, 2, H. 2, 111 (1941). [13] H. Hygen, Zs. mikr. anat. Forsch., 54, H. 1, 96 (1943).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ГИСТОЛОГИЯ

Г. А. КОБЛОВ

ИННЕРВАЦИЯ ИНТЕРРЕНАЛОВЫХ, ИЛИ КОРКОВЫХ, ТЕЛЕЦ

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 3 VII 1957)

Иннервация интерреналовой ткани (и в особенности секреторная), в сущности, еще не выявлена. Имеющиеся данные относятся лишь к корковому веществу надпочечника. Группа инкреторных интерреналовых, или корковых, телец совершенно выпала из поля зрения исследователей. Между тем, здесь мы сталкиваемся не только с общими закономерностями иннервации этой ткани, но и с теоретически и практически интересным вопросом о том, как осуществляется иннервация непостоянных органов (телец), не имеющих к тому же определенного топографического положения в организме.

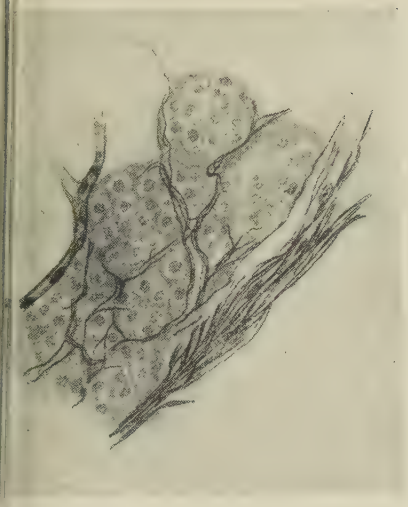
Нами исследована иннервация корковых телец, встречающихся у кошек в области солнечного сплетения. Исследование производилось после перерезки чревного нерва перед его вхождением в солнечное сплетение. Импрегнация по методу Бильшовского — Грос; золочение; подкраска кармином.

В противоположность хромаффинным островкам, имеющимся постоянно, корковые тельца встречаются в области солнечного сплетения довольно редко. Так, из пятидесяти исследованных случаев лишь в восьми наблюдались островки, в то время как хромаффинные, в той или иной степени развитые, имелись во всех случаях. Форма и величина телец различны — от небольших округлых скоплений до более крупных, вытянутых и несколько уплощенных. Тельца окружены соединительнотканной капсулой, мощность которой увеличивается вместе с увеличением размера тельца. Тельца лежат между ганглиями, прилегая к ним, или даже частично внедряются под их оболочку. В этом случае к соединительнотканной капсуле тельца присоединяется сильно развитый слой нервных волокон, оплетающий тельце или его проникающую под капсулу часть.

Внутри тельца, между тяжами его клеток, наблюдались лишь тончайшие вегетативные волокна, причем число их не всегда было одинаково. Их больше в тельцах (или части тельца), лежащих под оболочкой и окруженных слоем нервных волокон, и меньше в тельцах (или части тельца), лежащих отдельно в соединительной ткани. В первом случае, особенно в периферической части телец, наблюдается даже сплетение (рис. 1), состоящее из нежных пучочков, содержащих 2—6 волокон. Пучочки и выходящие из них волоконца идут между группами клеток, сходясь и расходясь в различных направлениях, отходят к капиллярам, сопровождают их и снова уходят к тяжам клеток, оплетая их. Отдельные волоконца выходят из окружающего тельца пучка волокна, проходят между клеточными тяжами и снова входят в пучок. В изолированно лежащих тельцах наблюдаются главным образом лишь одиночные тончайшие волоконца, идущие между клетками и группами их.

Подобный характер секреторной моторной иннервации корковых телец несколько отличается от того, что нам известно о такой иннервации в корковом веществе надпочечника — этом наиболее массивном скоплении интерреналовой ткани: в нем нежных опутывающих сплетений не описано.

К статье Г. А. Коблова, стр. 142



ис. 1. Нежное сплетение тончайших волоконец в интерреналовой ткани тельца

Рис. 2. Чувствительные окончания, охватывающие интерреналовое тельце с поверхности

К статье В. А. Колпаковой, стр. 144

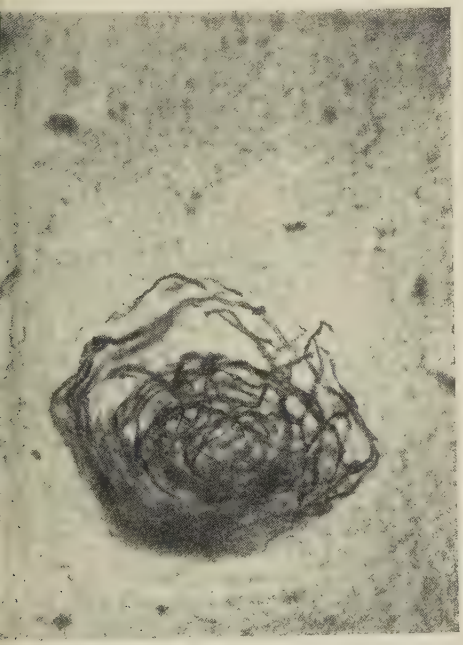


Рис. 4. Нервное окончание на фолликулярном эпителии растущего фолликула. Об. 40, ок. 7 ×. Микрофото

К статье А. С. Гамбарян и Г. Е. Григорян, стр. 179

Рис. 3. Собака «Дон». Поперечный срез спинного мозга. На препарате видно, что операцией полностью удалены задние столбы

Правда, мне удалось наблюдать нежное сплетение ([1]) и тончайшие волокна, и их окончания, но лишь в области нервного узла, лежащего в корковом веществе.

Одновременно с исследованием секреторной иннервации исследовалась и чувствительная, также мало изученная в интерреналовой ткани. В работе ([1]) мне удалось получить некоторые картины чувствительной иннервации коркового вещества надпочечника и указать на преимущественное скопление распространенных чувствительных окончаний в оболочке, под нею и в верхних слоях клубочковой зоны.

В исследованном материале мы встретились лишь с чувствительными окончаниями, располагающимися в прилегающей к тельцу соединительной ткани и проникающими в его капсулу. Наиболее показательная в этом отношении картина представлена на рис. 2, из которого видно, что основная масса различных по форме окончаний располагается в прилежащей к тельцу соединительной ткани и лежит в непосредственной близости к нему, сосредоточиваясь, главным образом, по ходу сосудов, охватывая их (*а*) или оканчиваясь на их стенке в виде лапки (*б*). В рыхлой ткани между капсулой и сосудами лежит чувствительный клубочек (*в*), две веточки которого идут к капилляру. Вместе с тем часть терминальных волокон проникает в капсулу, проходит в ней значительные расстояния и заканчивается (*г*) аргентофильными (вследствие перерезки) концевыми бляшками. Окончания лежат на различных уровнях, охватывая всю сторону тельца, где к нему идут и из него выходят сосуды. С противоположной стороны тельца сосудов и окончаний нет. По ходу некоторых капилляров имеются отдельные клетки и небольшие группы (в 5 — 6 клеток) хромаффинной ткани, тоже охваченные чувствительными окончаниями.

В противоположность крупным, массивным скоплениям коркового вещества (надпочечник) в мелких скоплениях его (корковых тельцах) чувствительных окончаний, лежащих среди тяжей его клеток, не обнаружено (это характерно и для интерреналовых островков, прилегающих к надпочечнику). Вполне возможно, что они там отсутствуют и рецепция с малых по размерам скоплений интерреналовой ткани, по-видимому, вполне обеспечивается окончаниями, лежащими под их капсулой, в капсуле, соединительной ткани с проходящими здесь многочисленными сосудами и рецепцией с сосудов, входящих и выходящих из тельца.

Приведенные данные указывают на некоторое своеобразие иннервации мелких (непостоянных) и крупных (постоянных) скоплений интерреналовой ткани. Вместе с тем они показывают, что иннервация непостоянных органов и структур, не имеющих определенного топографического положения, осуществляется в той же мере, как и постоянных с определенной топографией. Следовательно, развивающиеся вновь структуры охватываются иннервацией так же, как старые, в зависимости от их конкретной организации.

Поступило
13 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. А. Коблов, Сборн. Вопросы морфологии, 1953.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ГИСТОЛОГИЯ

В. А. КОЛПАКОВА

ИСТОЧНИКИ ЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ ИННЕРВАЦИИ ЯИЧНИКА

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузеном 12 VII 1957)

В современной литературе нет полного описания чувствительной иннервации женского полового аппарата, и особенно мало данных по чувствительной иннервации яичников.

Этот пробел тем более бросается в глаза, что большое количество эндокринологических работ, клинических наблюдений и физиологических данных давно уже отметили серьезное значение деятельности яичника для женского организма. Литературные данные по вопросам иннервации яичника ([4-8], [11-16,18-20]) противоречивы. Некоторые из них указывают на источники иннервации яичника.

А. З. Кочергинский ([3]) показал, что постганглионарные волокна яичника эмбрионов берут начало в небольшом, входящем в состав солнечного сплетения узле, лежащем кзади от каудального конца надпочечника. Кочергинский делает вывод, что яичник имеет только симпатическую или преимущественно симпатическую иннервацию.

Данные З. Г. Слободина ([21]) относительно эмбриогенеза иннервации семенника совпадают с указаниями А. З. Кочергинского. Сходство иннервации мужских и женских половых желез объясняется их одинаковым развитием на ранних стадиях.

С. Д. Астринский ([1]) считает, что источник иннервации яичника нужно искать на уровне 6-го грудного сегмента, где он закладывается у эмбрионов млекопитающих. Автором установлено, что яичниковое сплетение возникает из волокон, отходящих от семенного и почечного ганглиев. Астринский высказывает предположение, что в яичник проникают спинномозговые нервы, следующие по первичной почечно-паховой связке, нервных клеток в яичнике он не обнаружил. Однако по вопросу афферентной иннервации яичников в литературе почти нет указаний, кроме одной работы ([15]). Только в 1953 г. А. Ф. Филиппович ([9]) показала: 1) что в области ворот яичников кошки и овцы имеются нервные ганглии, 2) что чувствительные нервные волокна идут к яичнику в составе n. n. splanchnici и образуют рецепторы во всех отделах яичника и 3) что крестцовые спинномозговые ганглии не участвуют в чувствительной иннервации яичника.

Таким образом, вопрос о чувствительной иннервации яичника еще недостаточно освещен, а источники этой иннервации современным методом экспериментально-морфологического анализа не изучены. Эти обстоятельства и заставили нас попытаться уточнить морфологию чувствительной иннервации яичника, обратив особое внимание на источники ее, и проследить пути, по которым чувствительные волокна достигают яичника.

Материалом для исследования служили яичники собак. Исследовались яичники: 1) нормальные, 2) после перерезки соответствующих нервов и 3) после удаления спинальных ганглиев.

Была проведена серия экспериментов с целью установить источники чувствительной иннервации яичников. Для этого у животных удалялись спинальные ганглии, начиная с крестцовых и кончая верхними грудными сегментами. Ганглии удалялись иногда только с одной стороны (чтобы иметь в качестве контроля яичник противоположной стороны), иногда

обеих сторон. В одних случаях производилось удаление сразу несколь-их ганглиев, в других случаях удалялась одна пара.

Чтобы установить наличие чувствительных нервов в яичнике и их пу-ей к яичнику, у ряда животных производилась двусторонняя перерезка n. splanchnici, у других животных перерезали n. n. hypogastrici также обеих сторон. Через 2—4 дня после операции животные убивались, и истологическая обработка яичников производилась по методу Бильшов-кого — Грос в модификации Б. И. Лаврентьева и по Кампосу. В общей ложности произведено 160 операций на собаках.

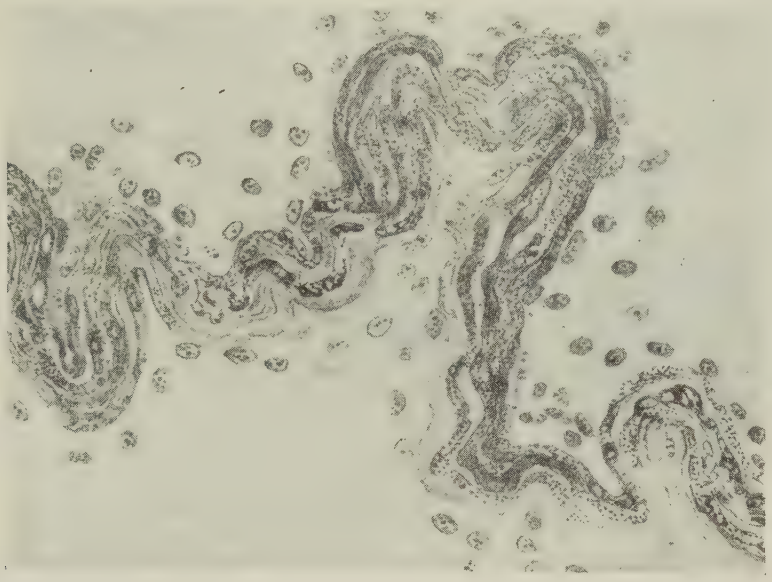


Рис. 1. Дегенеративный распад волокон внутри нервного ствола в мозговом слое яичника собаки после удаления 7-го—10-го спинальных ганглиев с правой стороны. Об. 90, ок. 7×*

Изучение материала, полученного после операции удаления спинальных ганглиев, показало, что полная дегенерация чувствительных волокон яичника наступает только при удалении грудных ганглиев от 6-го до 10-го сегментов. Удаление грудных ганглиев, расположенных выше 6-го и ниже 10-го, дают либо варикозные изменения, не выходящие за пределы нормы, либо совсем не дают изменений в чувствительных нервных волокнах яичника. В тех случаях, когда производится одностороннее удаление грудных ганглиев, дегенеративные изменения нервов происходят только в яичниках той стороны, с которой удалялись ганглии; нервные волокна в яичнике противоположной стороны остаются почти без изменений.

На рис. 1 показан дегенеративный распад нервных волокон через 4 суток после операции. Чем больше удалено ганглиев, тем большее количество чувствительных волокон находится в состоянии распада. Таким образом, нам удалось подтвердить предположения ([1], [3], [21]) относительно источников иннервации половых желез от спинальных ганглиев грудной области.

Исходя из результатов работ ([1], [3], [21]), указывающих на возможность иннервации половых желез за счет средних отделов грудных ганглиев, мы сделали предположение, что чувствительные волокна к яичнику могут подходить в составе n. n. splanchnici. А. Ф. Филиппович наблюдала дегенерацию чувствительных волокон и их окончаний в яичнике после перерезки n. n. splanchnici. Наши результаты полностью подтверждают данные

* Рис. 1—3 сделаны с рисовальным аппаратом „Аббе“ на уровне объектного столика микроскопа.

Филиппович и, следовательно, ее выводы: чувствительные волокна к яи нику подходят в составе n.n. splanchnici. Эти данные соответствуют так предположению Д. М. Голуба ([10]) о путях иннервации внутренних орган через симпатическую нервную систему.

Чтобы выяснить окончательно, что единственными путями для чувс вительных волокон яичника являются n.n. splanchnici, мы решили пр извести перерезку n.n. hypogastrici. Производя перерезку подчревны нервов, мы исходили из тех соображений, что этот нерв, по указани Ленгли, Андерсон ([17]) и нек торых других авторов, явл ется смешанным, и, следов тельно, связь чувствительны путей с их источником при п перерезке нами нарушалас т. е. должна была произо ти дегенерация части чу ствительных нервных вол кон, находящихся в яичник

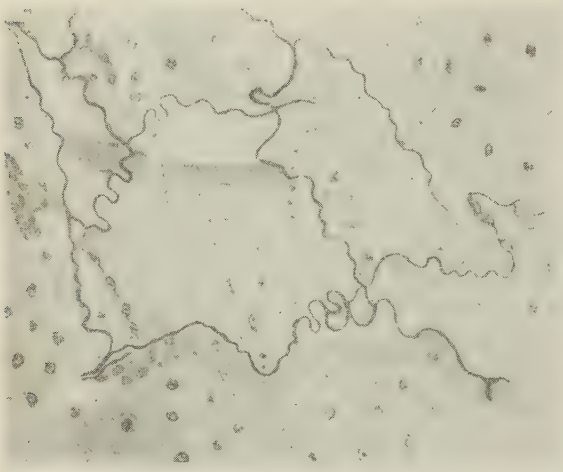


Рис. 2. Нервные окончания в мозговом слое яичника собаки. Об. 90, ок. 7 ×

Исследования полученн го нами материала показали что чувствительных нервны волокон, идущих к яичнику в составе n.n. hypogastri почти нет. Аргентофилию, на чальные стадии дегенерации небольшую варикозность во локон, обнаруженные нам в нервных волокнах посл перерезки n.n. hypogastrici нельзя считать доказательством дегенерации, так как подобные картин можно находить и в нормальном яичнике в различные периоды его дея тельности. Полной же дегенерации волокон, доходящей до распада их, да же на длительных сроках обнаружить не удалось.

Чувствительные нервные волокна вступают в яичник в составе смешан ных нервов вместе с сосудами через ворота яичника. В мозговом сло яичника обнаруживаются нервные пучки различного калибра, преимуще ственно по ходу сосудов, а также и в окружающей их соединительной тка ни, образуя сплетения. Многократные ветвления нервов заканчиваются рецепторами и на сосудах, и в соединительной ткани.

Можно наблюдать переход нервных пучков из мозгового слоя в корко вый, где они обильно ветвятся, тоже образуя сплетения, и сопровождают сосуды, окружают фолликулы всех стадий роста, а также желтые тела. Отдельные ветви входят через соединительнотканную theca folliculi в зер нистую зону фолликула, а также внутрь желтого тела через его оболочку и заканчиваются в тех и других рецепторами.

Как в корковом, так и в мозговом слоях яичника встречаются рецепторы почти исключительно свободного типа. В большинстве случаев они являются поливалентными различной сложности. В мозговом слое можно наблюдать безмякотные тонкие волокна, несколько раз дихотомически ветвящиеся, причем одни веточки истончаются в соединительной ткани, другие заканчиваются на сосудах (рис. 2).

Большинство нервных окончаний в корковом слое тоже являются поливалентными; после многократных дихотомических ветвлений можно обнаружить одну из концевых веточек на фолликуле, другую в окружающей его соединительной ткани или на сосуде, или на всех трех указанных компонентах коркового слоя яичника. Чувствительные окончания нами были обнаружены в соединительнотканной оболочке фолликула и на клетках его зернистой зоны (рис. 3).

Иногда чувствительные окончания встречаются в виде сложно переплетенного клубочка, лишенного капсулы. Один из таких клубочков был обнаружен на фолликулярном эпителии растущего фолликула (рис. 4).

В мозговом слое яичника собаки находятся (но не всегда) небольших размеров нервные узелки, отдельные нервные клетки или группы их по ходу крупных нервных стволов. В яичниках молодых неполовозрелых щенят нервные узелки состоят из 7—10 клеток мелких, округлых, почти без отростков, с очень слабо развитой периферической глией, но с выявляющейся фибриллярностью. В яичниках более взрослых, половозрелых собак узелки крупнее и по количеству клеток, и по их размерам. Нервные клетки дифференцированы, с хорошо выраженными, нередко многочисленными отростками, а также глиальными мантийными клетками ([2]). Следует отметить, что в нормальном яичнике собаки все нервные элементы плохо поддаются импрегнации серебром, и только после тех или иных изменений, вызванных в тканях яичника, удается выявление его нервных элементов при помощи метода серебрения.

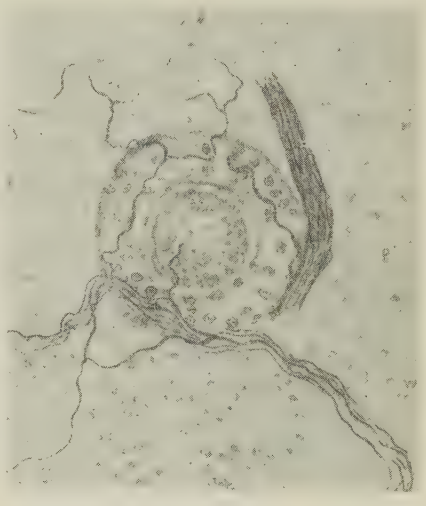


Рис. 3. Нервные окончания в корковом слое яичника собаки. Об. 90, ок. 7 ×

Таким образом, наши данные позволяют сделать следующие выводы:

1. Источниками чувствительной иннервации яичника собаки являются специальные ганглии среднего отдела грудной области.

2. Одностороннее групповое удаление спинальных ганглиев грудной области вызывает распад чувствительных волокон в яичнике той же стороны.

3. N.n. splanchnici являются проводниками чувствительных волокон к яичнику.

4. Нервные окончания во всех слоях яичника относятся к типу свободных окончаний. В большинстве случаев они являются поливалентными.

5. В мозговом слое яичника собаки можно обнаружить нервные ганглии, одиночные нервные клетки и группы их по ходу нервных стволов.

Карагандинский государственный медицинский институт

Поступило 15 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. Д. Астринский, Развитие иннервации полового аппарата женщины, М., 1952. [2] Н. Г. Колосов, Вестн. ЛГУ, № 15 (1956). [3] А. З. Кочергинский, Акушерство и гинекология, № 1 (1946). [4] Г. И. Куликов, Тр. 4 Всесоюзн. съезда зоологов, анатомов и гистологов, Киев, 1930. [5] А. П. Морковитин, Тр. СПб общ. естествоиспыт., 31, в. 2 (1901). [6] В. В. Троицкий, Пробл. эндокринол., 2, 4 (1937). [7] В. Я. Кармышева, Тез. докл. на 14 научн. конфер. Рязанск. мед. инст. им. акад. И. П. Павлова, 1954. [8] В. Я. Кармышева, Тез. докл. на научн. конфер. Мед. инст. им. акад. И. П. Павлова, 1953. [9] А. Ф. Филиппович, Сборн. Вопросы морфологии рецепторов внутренних органов и сердечно-сосудистой системы, Изд. АН СССР, 1953. [10] Д. М. Голуб, Развитие надпочечных желез и их иннервация у человека и некоторых животных, Минск, 1936. [11] Н. Гавронский, Ueber Verbreitung und Endigung der Nerven in den weiblichen Genitalien, Харьков, 1894. [12] J. Elischer, Centralbl. d. med. Wissensch., 1876. [13] H. Riese, Anat. Anz., Jahrg 6 (1891). [14] L. Mandl, Arch. f. Gynaekol., 48 (1895). [15] L. Pines, W. Shapiro, Zs. f. micr. anat. Forsch., 20, H. 3—4 (1930). [16] W. Dahl, Zs. f. Geburts., 78 (1915). [17] J. N. Langley, H. K. Anderson, J. Physiol., 1895—1896. [18] E. H. Winterhalter, Arch. f. Gynaekol., 51 (1896). [19] O. Herff, Zs. f. Geburts. u. Gynäkol., 24, H. 2 (1892). [20] O. Herff, Arch. f. Gynaekol., 51 (1896). [21] З. Г. Слободин, Сборн. работ к 15-летию Белорусск. гос. мед. инст., Минск, 1939.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

МИКРОБИОЛОГИЯ

К. И. БЕЛЬТЮКОВА и Б. Г. БОЛДЫРЕВ

ЭФИРЫ ТИОСУЛЬФОКИСЛОТ — НОВЫЕ СРЕДСТВА ДЛЯ БОРЬБЫ С БАКТЕРИАЛЬНЫМИ БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 2 I 1957)

Эфиры (I) тиосульфокислот известны еще с середины прошлого века, однако лишь после открытия ([1]) природного антибиотика аллицина (II) — действующего начала чеснока — и синтеза его аналогов (III), представляющих собою эфиры тиосульфиновых кислот, были исследованы ([2,3]) и противобактериальные свойства двух эфиров (I) — «псевдоаллицина» (IV) и этилового эфира (V) этантиосульфокислоты; последний в ряде случаев по своим противобактериальным свойствам превосходит как сам аллицин, так и его синтетический аналог (VI).

$R-SO_2-S-R'$ (I) $\qquad CH_2=CH-CH_2-SO-S-CH_2-CH=CH_2$ (II)

$R-SO-S-R'$ (III) $\qquad CH_2=CH-CH_2-SO_2-S-CH_2-CH=CH_2$ (IV)

$CH_3-CH_2-SO_2-S-CH_2-CH_3$ (V) $\qquad CH_3-CH_2-SO-S-CH_2-CH_3$ (VI)

Последнее явилось основанием для широкой синтетической работы, которая была предпринята одним из нас с сотрудниками ([4]) с целью изыскания новых противобактериальных средств.

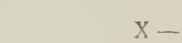
Наиболее близки аллицину по своему строению алкилэфиры (VII) и (VIII) алкан- и арен-тиосульфокислот; в то же время эти соединения и наименее изучены, так как до наших работ ([4]) были известны лишь три подобных эфира. По этой причине нами ([4]) было синтезировано около 80 алкилэфиров (VII) и (VIII) и изучены их противобактериальные свойства; оказалось*, что подобно аллицину и его синтетическим аналогам эти вещества оказывают бактериостатическое (соответственно фунгистатическое и протистоцидное) действие на грамположительные, грамотрицательные и кислотостойкие бактерии, различные грибы, простейшие и др. Противобактериальные свойства эфиров (VII) изменяются в сравнительно узких пределах в зависимости от их строения; наиболее активны изопропиловые и изобутиловые эфиры алкантиосульфокислот.

$Алк-SO_2-S-Алк'$

VII

при Алк = $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_3H_7$-изо, $-C_4H_9$, $-C_4H_9$-изо, $C_6H_5-CH_2-$

Алк′ = $-C_2H_5$, $-C_3H_5$, $-C_3H_7$, $-C_3H_7$-изо, $-C_4H_9$, $-C_4H_9$-изо,



VIII

при X = $-H$, $-Cl$, $-OCH_3$, $-NO$, $-NHCOCH_3$, $-NH_2$,

Алк′ = $-C_2H_5$, $-C_3H_5$, $-C_3H_7$, $-C_3H_7$-изо, $-C_4H_9$, $-C_4H_9$-изо

Активность соединений (VIII) зависит от природы заместителя X — и меняется в более широких пределах, чем у алкилэфиров (VII).

* Микробиологическое изучение эфиров тиосульфокислот проводилось в Институте микробиологии АН УССР В. Г Дроботько, Б. Е. Айзенман и С. И. Зелепухой.

Обширные исследования Б. П. Токина с сотрудниками ([5]), установивших антимикробное действие веществ из чеснока, а также данные одного из нас ([6]) по изучению противобактериальной активности этих веществ против некоторых видов фитопатогенных бактерий, указывали на перспективность изучения эфиров (VII) и (VIII) тиосульфокислот по отношению к различным возбудителям бактериальных заболеваний растений и побудили нас предпринять настоящую работу.

Изучение противобактериальных свойств эфиров (VII) и (VIII) по отношению к фитопатогенным бактериям выполнялось ([6]) в отделе бактериозов растений Института микробиологии АН УССР; испытание проводилось по методу серийных разведений на твердой питательной среде на 40 различных

Таблица 1

Сравнительная чувствительность фитопатогенных бактерий по отношению к некоторым эфирам тиосульфокислот*

Вид бактерий	Эффективное разведение препаратов (тыс.)					
	изопропиловый эфир пропантиосульфокислоты		бутиловый эфир метантиосульфокислоты		бутиловый эфир этантиосульфокислоты	
	БС	БЦ	БС	БЦ	БС	БЦ
Xanthomonas phaseoli	1:200	1:100	1:500	1:200	1:500	1:100—1:200
Xanth. phaseoli v. fuscans	1:500	1:100—1:200	1:500	1:200	1:200—1:500	1:100—1:200
Xanth. campestris	1:500	1:100—1:200	1:200	1:100	1:200—1:500	1:50—1:100
Xanth. malvacearum	1:200—1:500	1:100	1:200 - 1:500	1:100—1:200	1:200—1:500	1:100
Xanth. necrosis	—	1:200	1:500	1:100	1:200	1:100
Xanth. beticola	1:50	1:20	1:100	1:25	1:50	1:20
Corinebacterium flaccumfaciens	1:100—1:200	1:5—1:50	1:100—1:200	1:5 - 1:20	1:200—1:500	1:2—1:5
Cor. insidiosum	1:100	1:2	1:50—1:200	1:5—1:20	1:200	1:5—1:50
Cor. michiganense	1:200	1:50	1:200	1:50	1:100	1:5
Cor. sepedonicum	1:100	1:2—1:10	1:200	1:20	—	—
Pseudomonas pisi	1:20—1:50	1:10—1:20	1:50—1:100	1:10—1:50	1:20—1:100	1:10—1:20
Ps. lachrymans	1:20	1:10	1:100	1:50	1:100	1:50
Ps. tabacum	1:10	1:5	1:100	1:20	1:50	1:5—1:10
Ps. vignae	1:10	1:5	—	—	—	—
Fs. andropogonis	1:20	1:5	1:100	1:50	—	1:20
Ps. medicaginis v. phaseolicola	1:100	1:20	1:200	1:100	1:200	1:50
Erwinia phytophthora	1:50	1:20	—	—	1:50	1:20
Erw. carotovora	1:20	1:10	1:50	1:20	1:50	1:10

* Во всех таблицах: БС — бактериостатическая активность; БЦ — бактерицидная активность; О—бактерицидное действие отсутствует; прочерк — опыты не проводились.

штаммах 22 видов фитопатогенных бактерий — Erw. lathyri, Bact. herbicola, Bact. tumefaciens и др. (см. табл. 1).

Результаты исследования подтвердили наши ожидания: было установлено, что все эфиры (VII) и (VIII) оказывают бактериостатическое действие на все испытанные штаммы бактерий и лишь в редких случаях не проявляют бактерицидного действия.

Алкилэфиры (VII) алкантиосульфокислот наиболее активно действуют на возбудителей бактериозов из рода Xanthomonas; некоторая тенденция к повышению устойчивости к этим веществам наблюдается у фитобактерий из рода Corynebacterium, в большей степени устойчивы бактерии из родов Pseudomonas и Erwinia (табл. 1*). Тем не менее отдельные эфиры (VII) оказывают бактериостатическое действие в разведении 1 : 200 000—1 : 500 000 и на эти наиболее устойчивые виды бактерий.

Алкилэфиры (VIII) бензолтиосульфокислоты (при X=H) проявляют почти столь же высокую активность, как и эфиры (VII) по отношению к бактериям из рода Xanthomonas, несколько уступают им по действию на Corynebacterium, и в большей степени — по действию на остальные виды бактерий из родов Pseudomonas и Erwinia. Отдельные алкилэфиры (VIII)

* В табл. 1—2 приводится лишь небольшая часть экспериментальных результатов для характеристики противобактериальных свойств алкилэфиров (VII) и (VIII).

Таблица 2

Противобактериальная активность некоторых алкилэфиров алкантиосульфокислот Алк — SO_2— S — Алк′

Алк	Алк′	Эффективное разведение препарата (тыс.)							
		для Xanthomonas phaseoli		для Xanthomonas phaseoli var. fuscans		для Corynebacterium flaccumfaciens		для Corynebacterium michiganense	
		БС	БЦ	БС	БЦ	БС	БЦ	БС	БЦ
CH_3—	C_2H_5—	1 : 200	1 : 200	1 : 200	1 : 200	1 : 50	0	1 : 50	1 : 2
	C_3H_7—	1 : 200	1 : 100	1 : 200	1 : 50	1 : 100	1 : 2	1 : 100	1 : 5
	C_3H_5—	1 : 500	1 : 200	1 : 200	1 : 100	1 : 50	1 : 20	1 : 200	1 : 5
	C_4H_9—	1 : 250	1 : 50	1 : 250	1 : 100	1 : 250	1 : 50	1 : 250	1 : 25
	C_4H_9-изо	1 : 500	1 : 200	1 : 500	1 : 200	1 : 100	1 : 10	1 : 200	1 : 50
C_2H_7—	C_2H_5—	1 : 500	1 : 200	1 : 200	1 : 100	1 : 100	1 : 20	1 : 200	1 : 2
	C_3H_7	1 : 200	1 : 100	1 : 200	1 : 50	1 : 50	1 : 2	1 : 200	1 : 20
	C_3H_7-изо	1 : 200	1 : 100	1 : 500	1 : 200	1 : 200	1 : 5	1 : 200	1 : 50
	C_4H_9—	1 : 500	1 : 50	1 : 200	1 : 50	1 : 200	1 : 50	1 : 200	1 : 2
	C_4H_9-изо	1 : 500	1 : 100	1 : 500	1 : 50	1 : 200	1 : 2	1 : 200	1 : 5
C_3H_7-изо	C_2H_5—	1 : 500	1 : 200	1 : 200	1 : 200	1 : 50	0	1 : 100	1 : 50
	C_3H_7—	1 : 50	1 : 50	1 : 50	1 : 50	1 : 50	1 : 5	1 : 50	1 : 20
	C_3H_7-изо	1 : 250	1 : 100	1 : 250	1 : 100	1 : 250	1 : 50	1 : 250	1 : 100
	C_3H_5—	1 : 100	1 : 100	1 : 100	1 : 100	1 : 50	1 : 2	1 : 50	1 : 5
	C_4H_9—	1 : 500	1 : 100	1 : 200	1 : 100	1 : 100	1 : 2	1 : 100	1 : 5
	C_4H_9-изо	1 : 500	1 : 100	1 : 500	1 : 100	1 : 200	1 : 5	1 : 200	1 : 100

Таблица 2 (продолжение)

Алк	Алк′	Эффективное разведение препарата (тыс.)							
		для Corynebacterium insidiosum		для Pseudomonas pisi		для Pseudomonas medicaginis var. phaseolicola		для Erwinia carotovora	
		БС	БЦ	БС	БЦ	БС	БЦ	БС	БЦ
CH_3—	C_2H_5—	1 : 50	0	1 : 50	1 : 20	1 : 200	1 : 200	1 : 50	1 : 20
	C_3H_7—	1 : 50	1 : 2	1 : 20	1 : 20	1 : 100	1 : 50	1 : 50	1 : 20
	C_3H_5—	1 : 50	0	1 : 100	1 : 50	1 : 200	1 : 50	1 : 50	1 : 10
	C_4H_9—	1 : 250	1 : 50	1 : 50	1 : 25	1 : 100	1 : 25	1 : 50	1 : 1
	C_4H_9-изо	1 : 200	1 : 100	1 : 100	1 : 50	1 : 200	1 : 100	1 : 50	1 : 20
C_2H_7—	C_2H_5—	1 : 500	1 : 50	1 : 50	1 : 20	1 : 200	1 : 100	1 : 50	1 : 20
	C_3H_7	1 : 200	1 : 50	1 : 50	1 : 10	1 : 100	1 : 20	1 : 50	1 : 10
	C_3H_7-изо	1 : 100	1 : 2	1 : 50	1 : 20	1 : 100	1 : 20	1 : 20	1 : 10
	B_4H_9—	1 : 50	1 : 20	1 : 50	1 : 20	1 : 50	1 : 20	1 : 20	1 : 10
	C_4H_9-изо	1 : 200	1 : 5	1 : 20	1 : 10	1 : 100	1 : 20	1 : 10	1 : 2
C_3H_7-изо	C_2H_5—	—	—	1 : 20	1 : 20	1 : 100	1 : 50	—	—
	C_3H_7—	1 : 20	1 : 20	1 : 20	1 : 10	1 : 50	1 : 20	1 : 10	1 : 10
	C_3H_7-изо	1 : 250	1 : 100	1 : 50	1 : 25	1 : 50	1 : 25	1 : 25	1 : 10
	C_3H_5—	—	—	1 : 20	1 : 10	1 : 100	1 : 10	—	—
	C_4H_9—	1 : 50	1 : 2	1 : 20	1 : 5	1 : 50	1 : 10	1 : 10	1 : 5
	C_4H_9-изо	1 : 200	1 : 50	1 : 20	1 : 10	1 : 100	1 : 10	1 : 10	1 : 5

Таблица 3

Результаты полевых испытаний обработки семян капусты бутиловыми эфирами метан- и этантиосульфокислот (колхозы Дымерского района Киевской обл.)

Вариант опыта	Всходы, % к контролю		Урожай				Пораженность сосудистым бактериозом, %	
			ц/га		% к контролю			
	Амагер	Слава	Амагер	Слава	Амагер	Слава	Амагер	Слава
Контроль	100,0	100,0	349,0	508,9	100,0	100,0	1,57	3,9
Обработка эфиром метантиосульфокислоты	150,0	118,0	421,8	589,7	120,8	115,8	0,98	3,1
Обработка эфиром этантиосульфокислоты	147,2	123,1	402,0	668,6	115,2	130,8	0	0,08

той же тиосульфокислоты оказались особенно высоко активны по отношению к бактериям из рода Xanthomonas, действуя даже в разведении 1 : 1 млн. и превышая, таким образом, активность всех остальных эфиров (VII) и (VIII).

Введение заместителей X — в *n*-положение к тиоэфирной группе бензолтиосульфокислоты приводит к снижению активности; в меньшей степени это

Таблица 4

Результаты полевого испытания обработки семян люцерны этиловым эфиром пропантиосульфокислоты (экспериментальная база Института микробиологии АН УССР)

Вариант опыта	Число растений на 1 погонный метр, % к контролю		Число клубеньков на корнях, % к контролю	Больные корни, %		Вес зеленой массы, % к контролю	
	1953 г.	1954 г.	1953 г.	1953 г.	1954 г.	1953 г.	1954 г.
Контроль	100,0	100,0	100,0	18,7	14,2	100,0	100,0
Обработка семян этиловым эфиром пропантиосульфокислоты	113,9	126,4	144,9	6,4	10,5	115,3	155,0

Таблица 5

Результаты полевого испытания предпосевной обработки семян помидоров изопропиловым эфиром пропантиосульфокислоты и бутиловым эфиром этантиосульфокислоты (Херсонский сортучасток)

Вариант опыта	Всходы на 75%	Цветение на 75%	Урожай			Пораженность бактериальным раком томатов, %
			в среднем, ц/га	прибавка, ц/га	% к контролю	
Контроль	17 V	27 VI	375	—	100,0	0,75
Обработка семян изопропиловым эфиром пропантиосульфокислоты	15 V	24 VI	454	+79	121,0	0,0
Обработка семян бутиловым эфиром этантиосульфокислоты	16 V	25 VI	437	+62	116,0	0,0

относится к группам —OCH_3, —Cl и —NH_2, в большей степени — к группам —NO_2 и —$NHCOCH_3$.

Имея в виду применение эфиров тиосульфокислот для борьбы с бактериальными болезнями растений, К. И. Бельтюковой с сотрудниками были проведены многочисленные опыты по изучению действия этих препаратов на семена различных сельскохозяйственных культур. Оказалось, что при соответствующих условиях и методике применения, эти препараты не только не оказывали вредного действия на ткани семян многолетних бобовых трав, овощных и зерновых культур, а даже способствовали повышению всхожести, увеличению размеров проростков и их веса, а также уменьшению количества заболевших всходов. Полученные данные позволили провести полевые испытания эффективности действия предпосевной обработки семян ряда сельскохозяйственных культур, некоторые результаты которых представлены в табл. 3—5*.

Изложенное дает основание к использованию эфиров тиосульфокислот как новых перспективных средств для борьбы с бактериальными болезнями сельскохозяйственных культур (7).

Институт микробиологии
Академии наук УССР,
Львовский политехнический институт

Поступило
27 X 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] C. J. Covallito, J. H. Bailey, J. Am. Chem. Soc., 66, 1950 (1944). [2] М. А. Белоус, И. Я. Постовский, ЖОХ, 20, 1701 (1950). [3] L. Verne, D. Small, J. Bailey, C. Covallito, J. Am. Chem. Soc., 71, 3565 (1949). [4] Б. Г. Болдырев, Научн. зап. Львовск. политехн. инст., сер. хим.-технол., № 2, 69 (1956). [5] Б. П. Токин, Фитонциды, 1951. [6] К. И. Бельтюкова, 2-е совещ. по проблеме фитонцидов, Изд. АН УССР, 1956, стр. 96. [7] Б. Г. Болдырев, К. И. Бельтюкова и др., Автор. свидет. № 103382, МСХ СССР (1956).

* Полевые опыты с обработкой семян капусты проводились при участии М. Д. Куликовской и Е. Е. Примаченко; данные по изучению действия эфиров тиосульфокислот на семена помидоров получены Г. С. Кухаревским.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Н. И. ВОЛОДАРСКИЙ

ЗАЦВЕТАНИЕ ХРИЗАНТЕМЫ ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ ОСВЕЩЕНИИ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 28 VI 1957)

Крупноцветная белая хризантема считается «классическим» коротко дневным растением, не переходящим к цветению при непрерывном освещении. Однако исследователям, работающим с хризантемой, известно, что у этого растения на определенном этапе вегетации в условиях непрерывного освещения рост главного побега в высоту резко замедляется, тогда как боковые побеги продолжают усиленно расти. При этом на верхушке главного побега образуется розетка небольших по размеру простых продолговатых листьев (рис. 1). Эта розетка по форме очень напоминает цветочный бутон, но так как она состоит из настоящих зеленых листьев, ее нельзя отнести к цветковому образованию. Условно мы называем ее все же «бутоном».

Рис. 1. Неоперированное растение хризантемы, выращивавшееся в условиях непрерывного освещения. Стрелкой показан «бутон». Фото 27 VII 1955 г.

Это явление можно объяснить тем, что ткани точки роста главного побега стадийно готовы к цветению, но не образуют цветка вследствие отсутствия необходимых для этого условий. По-видимому, боковые побеги отвлекают на себя значительную часть вырабатываемых растением питательных веществ, и конус нарастания главного побега испытывает недостаток питательных веществ, необходимых для нормального формирования цветка.

Исходя из этого предположения, мы провели в 1955 г. следующий опыт. Растения хризантемы крупноцветной выращивались на непрерывном дне. Досвечивание производилось лампами накаливания из расчета: 200-ваттная лампа на 1 м^2. С появлением «бутонов» (через 79 дней

после начала опыта) у части растений были удалены все боковые побеги, другие растения оставались неоперированными.

Спустя некоторое время после удаления боковых побегов верхушка главного побега оперированных растений тронулась в рост, и «бутон» начал разворачиваться в побег с мелкими простыми продолговатыми листьями. В то же время верхушка побега постепенно приобретала все признаки типичного бутона и 17 IX, через 56 дней после появления «бутона» и удаления боковых побегов, бутон стал раскрываться, а 12 X (спустя 160 дней после высадки черенков в сосуды) наступило полное цветение (рис. 2). Растения имели при этом несколько необычный вид — крупные листья с загнутыми вниз пластинками и вынесенное высоко над этими листьями соцветие. Таким образом, удалось добиться зацветания хризантемы при выращивании растений в условиях непрерывного освещения.

Рис. 2. Оперированное растение хризантемы, выращенное в условиях непрерывного освещения. Боковые побеги удалены при появлении «бутона». Фото 12 X 1955 г.

У контрольных (неоперированных) растений до конца опыта «бутон» оставался без каких-либо заметных изменений, а боковые побеги интенсивно росли, оставаясь в вегетативном состоянии. До конца опыта ни на одном из этих побегов не было обнаружено никаких признаков образования «бутона».

Поставленный в 1956 г. по расширенной схеме поверочный опыт полностью подтвердил описанные результаты (табл. 1). В этом опыте черенки хризантемы были высажены в сосуды 25 V и находились некоторое время на естественном дне. На короткий, 9-часовой день растения были переведены 29 V и на непрерывный день 6 VI. Досвечивание производилось 300-ваттными лампами. Как и в 1955 г. «бутоны» появлялись у растений, вегетировавших при непрерывном освещении, в растянутые сроки. Из приведенных в табл. 1 данных видно, что в условиях непрерывного освещения неоперированные растения до конца опыта (20 X) не цвели, «бутоны» у них не видоизменялись; растения, у которых постоянно удалялись боковые побеги (вариант 4), претерпели постепенную эволюцию «бутона» в обычный цветочный бутон и зацвели 29 IX — на 54 дня позже контрольных растений, вегетировавших на коротком дне (вариант 2).

Приведенные здесь результаты опытов с выращиванием хризантемы в условиях непрерывного освещения свидетельствуют о том, что в развитии растительного организма, как единого целого, большую роль играют коррелятивные отношения между отдельными органами растения. В данном случае боковые побеги хризантемы оказывают «тормозящее» влияние на развитие главного побега. Это проявляется в условиях не только неблагоприятного фотопериода, но и в условиях короткого дня (см. табл 1, варианты 1 и 2).

По-видимому, при наличии на растении боковых растущих побегов резко ухудшаются условия питания конуса нарастания главного побега, преимущественно в отношении питательных веществ определенного состава, необходимых для нормального формирования цветков. Такое голода-

Таблица 1

Влияние удаления боковых побегов на цветение хризантемы

Вариант опыта	Дата появления «бутона»	Дата появления настоящего бутона	Дата начала цветения
1. Постоянно короткий день, растения не оперированы (контроль)	—	12 VII	20 VIII
2. Постоянно короткий день, боковые побеги удаляются по мере их появления (контроль)	—	10 VII	5 VIII
3. Постоянно непрерывный день, растения не оперированы	24 VIII	—	не цветет
4. Постоянно непрерывный день, боковые побеги удаляются по мере их появления	6—11 VIII	—	28 IX
5. Постоянно непрерывный день, с появлением цветочного бутона верхушка главного побега и боковые побеги, [кроме двух верхушечных, удалены	2 VIII	Боковые побеги в вегетативном состоянии	

ние верхушки главного побега проявляется наиболее резко в условиях неблагоприятного фотопериода. Это подтверждается также одним из вариантов опыта 1956 г., в котором неоперированные растения до появления первых признаков бутонизации (12 VII) выращивались на коротком дне, а затем были перемещены на непрерывное освещение. Уже через неделю эти растения сформировали на главном и боковых побегах «бутоны», но до конца опыта не цвели.

Заслуживает внимания то обстоятельство, что в условиях наших опытов у короткодневного растения — хризантемы световая стадия успешно проходила без «темновых реакций», которые считаются обязательными в осуществлении фотопериодической реакции у короткодневных растений.

Полученные нами результаты свидетельствуют также о том, что главный побег и боковые побеги хризантемы предъявляют различные требования к фотопериодическим условиям: боковые побеги, несомненно, являются значительно более «короткодневными», чем главный побег. В описываемых опытах нам не удавалось вызвать цветение верхушечных боковых побегов в условиях непрерывного освещения (см. табл. 1, вариант 5). Даже в том случае, когда верхушка главного побега удалялась рано (в период бутонизации растений на коротком дне) и на растении оставлялся только один из трех верхушечных побегов, последний не обнаруживал никаких признаков бутонизации.

В заключение необходимо отметить, что дальнейшее тщательное изучение особенностей морфогенеза и корреляционных закономерностей онтогенеза хризантемы, этого, казалось бы, очень хорошо изученного короткодневного растения, может дать новый материал на пути раскрытия сущности развития растений.

Кубанский сельскохозяйственный институт
г. Краснодар

Поступило
30 V 1957

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Я. С. НЕСТЕРОВ

ПЕРИОД ПОКОЯ И ЗИМОСТОЙКОСТЬ ПЛОДОВЫХ КУЛЬТУР

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 28 VI 1957)

Многочисленными исследованиями ([1-10]) доказано, что период покоя является приспособлением растений к сезонным изменениям климата, сложившимся в процессе длительной эволюции. Многие исследователи считают, что период покоя является приспособлением к низким температурам зимнего периода, и связывают его с морозостойкостью растений. Связь периода покоя с морозостойкостью наблюдали Кокин и Вилкова-Малышева ([1]) на сортах яблони, Проценко ([2]) на сортах груши, сливы, вишни и абрикоса.

Былда ([4]), изучая период покоя, пришел к выводу, что потребность в низких температурах больше у растений холодного пояса в сравнении с растениями умеренного и теплого поясов.

Васильев ([5]) пришел к противоположному заключению, согласно которому период покоя является приспособлением не к низким температурам, а к комплексу неблагоприятных условий в период зимовки и выражает собой не морозостойкость, а зимостойкость.

С этим взглядом вполне согласуются результаты исследований Мороза ([6]), из которых видно, что сорта яблони, сливы, вишни из южных районов имеют более продолжительный период покоя, чем из северных.

Высказывания исследователей ([4]), указывающих на то, что в условиях юга и юго-запада умеренной климатической зоны формируются растения с коротким периодом покоя,— по нашему мнению, не являются убедительными. В южных районах с неустойчивыми зимами, частыми раннезимними оттепелями и возвратными холодами эволюция многолетних растений шла по линии формирования у них более продолжительного периода покоя. В этих условиях растения с коротким периодом покоя в период зимних оттепелей быстро трогались в рост, после чего повреждались даже небольшими морозами и погибали.

На севере и северо-востоке, как правило, зимы бывают устойчивые без оттепелей, а весна дружная; там нет условий для преждевременной вегетации растения. Период покоя растения быстрее проходят при температуре 0—5° ([7]), а на севере зимы бывают очень суровые. Поэтому на севере чаще, чем на юге, формируются растения с коротким периодом покоя.

По нашему мнению, при изучении периода покоя не четко отграничивают понятия глубины покоя и длительности его.

Физиологическая и биологическая основа этих свойств растений, по-видимому, неодинакова. Глубина покоя, как показали исследования Генкеля и Окниной ([3]), определяются динамикой превращения запасных веществ и степенью обособления протоплазмы; а длительность периода покоя зависит от продолжительности периода воздействия низкими температурами необходимого для изменения состояния протоплазмы соответственно периоду роста. Поэтому и биологическая основа их не одинакова. Глубина покоя определяет собой морозостойкость, а длительность периода покоя — зимостойкость растений.

С целью изучения связи продолжительности периода покоя с зимостойкостью, мы провели изучение периода покоя у некоторых сортов и видов яблони, груши, сливы, алычи и черешни, разных эколого-географических

групп и использованы имеющиеся на станции материалы по изучению зимостойкости этих растений в разные годы.

Методика работы была следующей. Изучение длительности периода покоя в первые два года проводили путем фенологических наблюдений за вегетацией срезанных и помещенных в сосуды с водой веток при температуре 15—20°. Однако выяснилось, что этот широко распространенный метод не обеспечивает необходимой точности наблюдений, так как срезанные ветки в сосудах с водой, будучи лишены корневой системы, после начала вегетации, а иногда и до этого засыхают по причинам, не связанным с прохождением периода покоя.

У отрезанных веток цветковые почки, лишенные нормальных условий для своего развития, также часто засыхают от нарушения условий питания и водоснабжения. По-видимому это имело место в опытах Сергеева ([7]), когда почки абрикосов, персиков и ряда сортов сливы на срезанных в октябре и помещенных в холодильник ветках несмотря на длительное воздействие холодом не прошли периода покоя и погибли.

Влияние срезки веток на выход их из покоя изучено недостаточно. Чендлер ([8]) указывает, что период покоя у отрезанных веток, вероятно, короче, чем у ветвей на дереве.

С целью выяснения влияния срезания веток на прохождение периода покоя нами был проведен следующий опыт. С 6 I и до 21 II через каждые 15 дней с деревьев срезались ветки и помещались в банки с водой в лабораторных условиях при температуре 15—20°. В эти же сроки в лабораторию вносились растения тех же сортов, посаженные в ящики.

Сроки выхода из покоя срезанных веток и растений показаны в табл. 1.

Таблица 1

Выход из покоя растений и срезанных веток (число дней от внесения в помещение с температурой 15—20°)

Порода и сорт	Растения					Срезанные ветки				
	сроки внесения в помещение									
	6 XII	21 XII	6 I	21 I	21 II	6 XII	21 XII	6 I	21 I	21 II
Слива Венгерка итальянская	—	56	50	45	27	59	40	45	37	засох
Великая синяя	—	83	41	44	27	55	51	24	38	20
Мамот золотой	—	—	69	42	23	—	33	—	34	25
Мирабель малая	88	58	42	32	23	64	40	33	40	19
Алыча Зеленка ранняя шунтукская	82	61	30	27	16	45	33	17	20	—
Черешня Евлах	82	31	25	19	11	48	26	17	10	6
Среднее . . .	84	58	43	35	21	54	37	27	30	18

Из таблицы видно, что срезанные ветки проходят период покоя и трогаются в рост раньше, чем растения. В среднем по всем сортам эти различия при разных сроках внесения в помещение колеблются от 3 до 30 дней.

Различия в сроках прохождения периода покоя растений и срезанных веток более ясно выступают при ранних сроках внесения в теплое помещение. У растений, прошедших период покоя, различия в сроках начала вегетации срезанных веток и веток на дереве незначительны или полностью отсутствуют. На основании этих данных изучение длительности периода покоя нами проводилось не только на срезанных ветках, но и на растениях, которые вносились в ящиках в лабораторию, начиная с ноября и до середины марта, через каждые 15 дней. В эти сроки вносили по одному, по два растения каждого образца.

Зимостойкость сортов в значительной степени зависит от длительности периода покоя. Это показано в табл. 2, из которой видно, что разные виды яблони имеют неодинаковую длительность периода покоя. Наиболее морозостойкие виды яблони северного происхождения — M. Pallasiana Juz., M. manshurica Kom.— имеют короткий период покоя, который полностью завершается в первой половине декабря.

Таблица 2

Зимостойкость диких видов яблони в зависимости от длительности периода покоя и условий зимовки

Вид яблони	Число дней до начала вегетации (ветки внесены в помещение 6—10 X)	Повреждение морозами				
		1947—48 г.		1949—50 г.		
		почек, %	1-летний прирост, балл.	1-летний прирост, балл.	2-летний прирост, балл.	3-летний прирост, балл.
M. Pallasiana Juz.	15	100	3	0	0	0
M. manshurica Kom.	22	95	3	0	0	0
M. sieboldii Rehd.	36	0	0	0,75	0,75	0,75
M. spectabilis Borkh.	44	0	0	1,5	2	2,5
M. arnoldiana Sang.	45	0	0	1	1,75	2
M. prunifolia Borkh.	50	0	0	1	0	0

Период покоя менее морозостойких видов — M. sieboldii Rehd., M. spectabilis Borkh., M. arnoldiana Sang., M. prunifolia Borkn.— более продолжителен и заканчивается в январе. Продолжительный период покоя имеет также кавказская яблоня M. orientalis Uglitz.

Зимостойкость видов яблони с разной длиной периода покоя зависит от температурных условий зимнего периода. В зиму 1947—48 г. больше пострадали наиболее морозостойкие виды северного происхождения, а в зиму 1949—50 г. они оказались более зимостойкими.

Зима 1947—48 г. была неустойчивая; в середине января после похолодания началась продолжительная оттепель, когда максимальная температура достигала 18,1°, а среднесуточная 9,8°. К началу потепления виды с коротким периодом покоя завершили его и тронулись в рост.

В дальнейшем при похолодании, наступившем в третьей декаде февраля, когда температура опускалась до —18,5°, эти тронувшиеся в рост растения подмерзли, а другие виды и сорта, имея меньшую морозостойкость, но более длительный период покоя, в рост не тронулись и от мороза не пострадали. Сильное подмерзание морозостойких видов сибирской ягодной яблони наблюдалось также в неустойчивую зиму 1955—56 г., когда у них на 100% вымерзли цветковые почки и подмерз однолетний прирост. Менее морозостойкие виды с длительным периодом покоя в эту зиму от мороза не пострадали.

Иные условия были в зиму 1949—50 г. В этом году наибольшие морозы наблюдались в январе и в начале февраля, когда температура в будке опускалась ниже —33°, а на поверхности снега до —40°. За январь температура воздуха была ниже среднемноголетней на 9,4°. Морозному периоду предшествовал длительный период с постепенным понижением температуры. Среднесуточные температуры в сентябре были 15,2°, в октябре 8,8°, в ноябре 8,1°, а в декабре —0,6°. В условиях постепенно усиливающегося похолодания без длительных зимних оттепелей виды яблони M. Pallasiana Juz. и M. manshurica Kom., несмотря на то, что к периоду похолодания прошли период покоя, в рост тронуться не могли, так как для этого не было необходимых температурных условий. Обладая высокой морозостойкостью, они меньше пострадали от мороза, чем другие виды (см.табл.2).

Такая же закономерность наблюдалась у груш и слив.

Восточно-азиатские виды груши Pirus ovoidea Rehd., P. betulaefolia Bge., P. Calleryana Decne, сорт сливы Гавиота, полученный с участием вида Prunus salicina Lindl., имеют короткий период покоя (табл. 3).

Эти виды и сорта в зиму 1955—56 г. после длительного январского потепления быстро тронулись в рост и в последующем сильно подмерзли.

В условиях Кубани также подмерзли и другие рановегетирующие сорта сливы, полученные с участием Prunus Salicina Lindl.,—такие как Санта Роса, Дуарте и Бербанк. Сорта груши Ева Бальте, Любимица Клаппа, Вильямс, Лимонка и многие другие, а также сорта домашней сливы Ренклод фиолетовый, Ренклод зеленый и Анна Шпет имеют период покоя более продолжительный, а поэтому меньше страдают от мороза в условиях неустойчивых зим. Продолжительность периода покоя необходимо учитывать не только при продвижении того или иного сорта в новые районы, но и при подборе исходных форм для селекции. На это неоднократно указывал и И. В. Мичурин (9).

Таблица 3

Количество дней с температурой 15—20°, необходимых для появления зеленого конуса при разных сроках внесения веток в лабораторию

Вид и сорт	Сроки внесения			
	декабрь	январь	февраль	1-я половина марта
Груша				
P. ovoidea Rehd.	26	16	11	7
P. betulaefolia Bge.	30	12	10	7
P. callaryana Decne	12	6	6	7
Ева Бальте	40	25	12	14
Любимица Клаппа	46	20	11	13
Вильямс	34	20	14	9
Лимонка	36	20	10	9
Слива				
Ренклод фиолетовый	45	23	19	9
Ренклод зеленый	40	36	15	11
Анна Шпет	43	22	15	13
Гавиота	11	9	14	8

Длительность периода покоя довольно стойко передается потомству при скрещивании. Гибриды, полученные на Майкопской опытной станции Всесоюзного института растениеводства от скрещивания крупноплодных сортов яблони, имеющих длительный период покоя, с сибирской ягодной яблоней с коротким периодом покоя, имеют, как правило, короткий период покоя и при потеплении зимой быстро трогаются в рост.

Сорт груши Сеянец Киффера, полученный с участием Китайской песочной груши, унаследовал от нее короткий период покоя.

В условиях Кубани этот сорт после зимних оттепелей быстро трогается в рост и теряет свою морозостойкость. В зиму 1955—56 г. он пострадал от мороза больше, чем неморозостойкий сорт Бере Боск. Поэтому при подборе исходных форм для выведения новых более зимостойких сортов необходимо учитывать длительность периода покоя, привлекая для скрещивания сорта и формы с более продолжительным периодом покоя.

Раннее наступление вегетации у восточно-азиатских яблонь, груш и слив определяется не только коротким периодом покоя, но и меньшей требовательностью их к теплу в период, предшествующий вегетации.

Потребность растений в тепле в ранневесенний период следует также учитывать при подборе исходных форм для скрещивания с целью выведения зимостойких сортов.

Всесоюзный институт
растениеводства

Поступило
9 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Я. Кокин, А. Г. Вилкова-Малышева, Биохимия плодов и овощей, сборн. 3 (1955). [2] Д. Ф. Проценко, Тр. Саратовск. с.-х. инст., 4 (10) (1940). [3] П. А. Генкель, Е. З. Окнина, Диагностика морозоустойчивости растений по глубине покоя их тканей и клеток, М., 1954. [4] А. З. Былда, Природа, № 2 (1952). [5] И. М. Васильев, Зимостойкость растений, М., 1953. [6] Е. С. Мороз, Эксп. бот., в. 6 (1948). [7] Л. И. Сергеев, О. А. Забранская, Физиол. раст., 2, в. 2 (1955). [8] У. Х. Чендлер, Плодоводство, М.— Л., 1935. [9] И. В. Мичурин, Соч., 1, 1948. [10] Я. С. Нестеров, ДАН, 108, № 4 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

А. М. СИНЮХИН

ХАРАКТЕР ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ТКАНЯХ КАЛЛЮСА ТОМАТА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ В НИХ ВТОРИЧНОЙ МЕРИСТЕМЫ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 28 VI 1957)

Физиологические реакции, которые непосредственно предшествуют возникновению вторичной меристемы в каллюсах высших растений, очень мало изучены (1).

На томатах сорта Штамбовый Алпатьева № 0905а и Лучший из всех № 318 в течение 1953—1956 гг. в Ботаническом саду Московского университета были поставлены эксперименты, позволившие выяснить некоторые особенности физиологических процессов тканей каллюса при формировании в них внутренних очагов вторичной меристемы.

Для получения каллюса на стебле томата срезалась верхушка над определенным листом. Одновременно удалялись все пазушные почки. Каллюсы были получены на стебле над 1, 3, 5, 7 и 9 листом.

Нами исследовались активность ионов водорода, окислительно-восстановительный (о-в) и биоэлектрический потенциалы. О-в потенциал определялся электрометрическим методом в атмосфере азота (2, 3), активность ионов водорода — хингидронным способом (4), а биоэлектрический потенциал — при помощи осциллографа ЭО-7 с электромеханическим преобразователем на входе вертикального усилителя, как предложено Хведелидзе (5, 6). Разность биоэлектрических потенциалов определялась хлорсеребряными электродами при наличии промежуточных звеньев в отводящей цепи (6). Все определения проводились в экранированной камере. Опыты ставились не менее, чем с 15—20 повторностями.

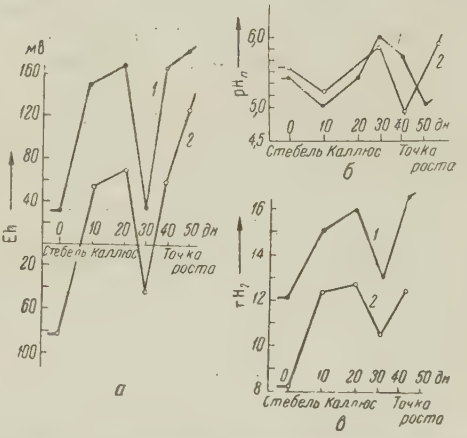


Рис. 1. Изменение окислительно-восстановительного потенциала (*а*), активности ионов водорода (*б*) и rH_2 (*в*) приформировании каллюса и придаточных точек роста у томатов сорта Штамбовый Алпатьева (*1*) и Лучший из всех (*2*)

Из полученных данных выяснилось, что при возникновении каллюса на стебле томата значительно возрастает интенсивность физиологических процессов. В первый этап заложения каллюса увеличиваются и в его конце достигают максимума биоэлектрический (табл. 1) и о-в потенциал, rH_2, активность ионов водорода (рис. 1). По сравнению с исходными клетками стебля повышаются и достигают наибольшей величины буферная емкость и емкость о-в системы (рис. 2). На втором этапе развития каллюса о-в и биоэлектрический потенциал, rH_2 и активность ионов водорода имеют не-

большие значения, уменьшаются буферная емкость и емкость о-в системы. Если на первом этапе каллюсообразования разность потенциалов увеличивается с 18 до 52 мв у сорта Штамбовый Алпатьева и с 7 до 26 мв у Лучшего из всех, то в дальнейшем биопотенциалы значительно уменьшаются: у первого сорта до 14, а у второго — до 4 мв. Расстояние между отводящими электродами измерительной установки равнялось 2—3 мм ([6]).

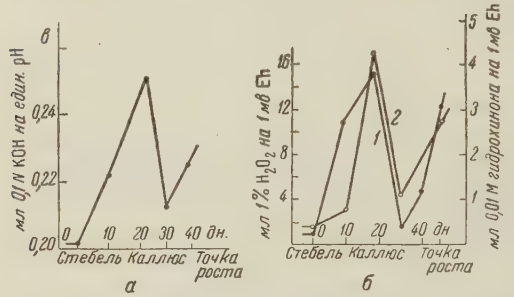


Рис. 2. Буферная емкость (*а*) и емкость окислительно-восстановительной системы (*б*) клеток каллюса и придаточных точек роста томата сорта Штамбовый Алпатьева. *1* — по H_2O_2. *2* — по гидрохинону

На третьем этапе формирования каллюса, во время которого начинают появляться внутренние очаги вторичной меристемы, физико-химические показатели, характеризующие интенсивность процессов и уровень емкостей систем, возрастают (рис. 1, 2).

Исследования по электропроводности тканей показали, что получаемые этим методом параметры вполне могут характеризовать общий уровень физиологического состояния клеток ([7–12]). Остергаут ([7]) обнаружил, что чем выше обменные процессы в нормальной жизнедеятельности растительных клеток, тем больше их сопротивление электрическому току. В этих случаях наиболее повышено реактивное сопротивление, определяемое на низких частотах. Однако величины импеданса находятся в большой зависимости от условий определения площади электродов, их расстояния друг от друга и т. п. Б. Н. Тарусов ([14]) ввел понятие о коэффициенте поляризации, значения которого уже не зависят от особенностей применяемой аппаратуры. За коэффициент поляризации было принято отношение сопротивления на частоте 10^4 гц к сопротивлению той же ткани при частоте 10^6 гц. Б. Н. Тарусов с сотрудниками ([14, 15]) показали, что имеется прямая зависимость между интенсивностью физиологических процессов и коэффициентом поляризации. Коэффициент поляризации может служить мерой активности метаболических процессов: чем выше жизнеспособность ткани, тем больше этот коэффициент.

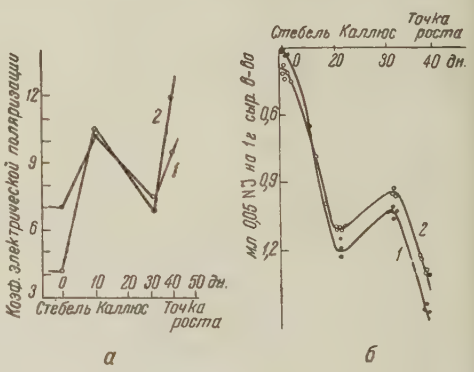


Рис. 3. Коэффициент электрической поляризации (*а*) и восстановительная активность (*б*) клеток каллюса и придаточных точек роста томатов сорта Штамбовый Алпатьева (*1*) и Лучший из всех (*2*)

Коэффициент электрической поляризации исходных клеток стебля томата равнялся 3,1 у сорта Лучший из всех и 7,0 у Штамбового Алпатьева (рис. 3). При образовании каллюса коэффициент значительно увеличивается: в начальные этапы формирования он равнялся 10,4 у первого из названных сортов и 10,2 у второго. В дальнейшем, незадолго перед началом образования очагов вторичной меристемы, когда происходит понижение о-в и биоэлектрического потенциалов, коэффициент поляризации снижается, принимая значения 6,8 у Лучшего из всех и 7,2 у Штамбового Алпатьева. С началом формирования придаточных почек коэффициент вновь возрастает: у первого до 11,8, а у точек роста второго — до 9,3.

О физиологическом изменении тканей можно судить по уровню дыхания клеток. Во всех без исключения повторностях обнаружено, что на первых этапах формирования каллюса интенсивность дыхания возрастает в 14 раз по сравнению с исходными клетками стебля. В дальнейшем интенсивность дыхания еще более увеличивается, достигая максимума (табл. 1), после

Таблица 1

Изменение некоторых физиологических характеристик при регенерации томатов

Фазы развития	Дни опыта	Биоэлектрическая разность потенциалов в мв		Интенсивность дыхания в мг CO_2 на 1 г сыр. в-ва за 1 час	Активность каталазы в мг H_2O_2 на 1г сыр. в-ва	Активность пероксидазы	Активность полифенолоксидазы
						в мг аскорбиновой кислоты на 1 г сыр. в-ва	
Исходные клетки стебля	1	18,0*	7,0**	0,0369±0,0021*	76,5± 4,1*	14,69±2,1*	4,41±4,5*
Каллюс	10	37,0	18,0	0,4224±0,0045	214,2± 7,9	114,60±5,4	21,42±3,1
	20	52,0	26,0	0,5676±0,0059	—	—	—
	30	14,5	4,0	0,4356±0,0023	117,3±10,3	32,13±3,1	6,93±2,9
Точка роста	42	43,0	31,5	0,5148±0,0039	204,0± 2,1	44,86±7,1	43,47±5,7

* Штамбовый Алпатьева.
** Лучший из всех.

которого клетки каллюса начинают характеризоваться пониженной активностью дыхания. С началом появления и дифференцировки точек роста энергия окислительных превращений вновь возрастает. Аналогичная ритмика процесса наблюдается и в изменении восстановительной активности, определяемой по Гетри (рис. 3).

Сопоставление характера изменений о-в и биоэлектрических потенциалов с коэффициентом электрической поляризации и активностью дыхания убеждает в том, что наблюдаемые в онтогенезе клеток каллюса различия в указанных параметрах отражают особенности изменений всего цитофизиологического комплекса. Об этом же свидетельствуют данные по активности каталазы, пероксидазы и полифенолоксидазы. В результате проведенных исследований оказалось, что активность каталазы (определяемая по Баху и Опарину) в формирующемся каллюсе в 2,8 раза выше, чем в стебле (табл. 1). Однако в дальнейшем, при понижении Eh и разности потенциалов, ее активность уменьшается (табл. 1). У придаточных точек роста активность каталазы увеличивается почти в два раза. Активности пероксидазы и полифенолоксидазы (определяемые по Поволоцкой и Седенко), как это видно из табл. 1, в процессе развития каллюса также проходит через фазу понижения активности после предварительного значительного активирования.

При формировании каллюса активность полифенолоксидазы увеличивается в 4,8 раза, но впоследствии понижается почти втрое и при образовании точек роста ее активность вновь повышается в 6,2 раза.

В начальные этапы образования каллюса значительно увеличивается активность пероксидазы. В этот период она в 8 раз выше, чем у исходных клеток стебля. В фазу пониженных значений Eh и разности биоэлектрического потенциала активность пероксидазы уменьшается приблизительно в 3,5 раза, а при формировании придаточных точек роста вновь увеличивается. Аналогично изменяется активность аскорбиноксидазы; значительному снижению ее активности в конце онтогенеза каллюса предшествует резкое активирование на начальных этапах. При формировании точек роста активность аскорбиноксидазы вновь увеличивается.

Не останавливаясь подробно на анализе полученных результатов, отметим одну особенность каллюсообразования. В период, предшествующий

возникновению вторичной меристемы, наступает снижение интенсивности жизнедеятельности клеток. При первичном образовании каллюса процессы идут при высокой интенсивности, еще большей интенсивностью реакций отличается этап формирования меристемных очагов. Однако между этими этапами с очевидностью выявляется фаза с пониженной активностью физиологических процессов.

Можно предполагать, что в этот период происходит перестройка обмена веществ. Понижение жизнедеятельности тканей является при этом одним из необходимых условий перехода растения от образования каллюса к образованию очагов вторичной меристемы, т. е. существенным условием дифференцирования тканей.

Отметим, что как установили, главным образом, исследования И. И. Гунара и Е. Е. Крастиной ([16]), снижение активности физиологических процессов, и в частности сильное уменьшение интенсивности дыхания, а также активности различных ферментативных систем, наблюдается в период, предшествующий образованию генеративных органов. Авторы предполагают, что эта фаза является одним из необходимых условий перехода растительных организмов к образованию генеративных органов, поскольку в этот период, видимо, происходит перестройка метаболизма.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
19 X 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. П. Кренке, Регенерация растений, Изд. АН СССР, 1950. [2] Р. Вюрмзер, Биологическое окисление и восстановление, М., 1935. [3] Л. Михаэлис, Окислительно-восстановительные потенциалы и их физиологическое значение, М., 1936. [4] И. М. Кольтгоф, Г. А. Лайтинен, Определение концентрации водородных ионов, ИЛ, 1947. [5] М. А. Хведелидзе, Тр. Тбилисск. бот. инст., **16**, 185 (1954). [6] А. М. Синюхин, Биофизика, **2**, 51 (1957). [7] W. Osterhout, Injury, Recovery and Death in Relation to Conductivity and Permeability, 1922. [8] W. Osterhout, J. Gen. Physiol., **5**, 225 (1922). [9] L. Blinks, J. Gen. Physiol., **13**, 361, 495 (1930). [10] B. Lyuet, J. Gen. Physiol., **15**, 283 (1932). [11] K. Cole, H. Curtis, J. Gen. Physiol., **22**, 37 (1938). [12] J. W. Duyff, Bijdragen tot de Biologie, Amsterdam, **1**, 1942, p. 108. [13] H. Frice, Cold Spring Harbor Symposia, **1**, 1933. [14] Б. Н. Тарусов, Арх. биол. наук, **52**, 178 (1938). [15] Б. Н. Тарусов, Сборн. Исследования по физико-химии клетки, Биомедгиз, 1935. [16] И. И. Гунар, Е. Е. Крастина, ДАН, **86**, № 1, 185 (1952).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

В. И. СЛОВИКОВСКИЙ

ВЛИЯНИЕ ОКУЛЬТУРИРОВАНИЯ ПЕСКОВ НА РОСТ САЖЕНЦЕВ СОСНЫ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 17 VI 1957)

В работе ([1]) нами были изложены результаты изучения влияния окультурирования Полесских и Нижнеднепровских песков на содержание углекислоты в почвенном воздухе. Цель настоящей работы заключается в изучении роста саженцев сосны на тех же объектах.

По мнению многих исследователей, углекислота усваивается растениями только через листовой аппарат. Однако А. Л. Курсанов с сотрудниками ([2, 3]) показали, что потребление углекислоты происходит не только листьями растений, но в какой-то степени и их корнями. Это вынуждает при решении практических вопросов повышения плодородия почв учитывать содержание углекислоты в почве, так как оно в какой-то мере регулирует повышение производительности полей и лесов. Таким образом, очевидно, что необходимо обогащать до известных пределов песчаную почву углекислотой путем внесения органических остатков растений (торф, бурый уголь, опад листьев и др.), а также закреплять ее в почве.

Применение торфа при посадке сосны на песках дало возможность в большой степени улучшить условия среды и режим жизни саженцев сосны. Метод этот позволяет обеспечить растения органическими веществами, минеральными солями и усилить углеродное питание их в первые 2—3 года жизни.

Наши исследования 1954 г. показали, что количество углекислоты в почвенном воздухе Старосельских песков, при внесении в них торфа увеличивается в два, три раза и больше.

Взятие проб почвенного воздуха производилось иглой А. И. Турлюна ([4]). Для устранения возможного подсоса атмосферного воздуха на иглу надевалась крышка (диаметр 20 см) с венчиками, которая плотно прикладывалась к почве. Анализ почвенного воздуха с точностью до $\pm 0{,}01\%$ производился объемным методом аппаратом Орса-Лунге в модификации нашей и А. И. Турлюна.

Особенно заметное увеличение содержания углекислоты наблюдается в почвенном воздухе гнезд первого года посадки сосны. Благодаря хорошей диффузии в песках содержание углекислоты заметно увеличивается и в общей массе песка между гнездами (расстояние между гнездами 3 м).

Потери углекислоты почвой увеличиваются с повышением температуры и уменьшением влажности, а на открытых площадках — при усиленном ветре. Эти потери достигают иногда больших размеров. В период максимального газообмена почвы с воздухом (июнь и июль) суточное выделение углекислоты с 1 га разных угодий достигает 50—400 кг ([5]). Для того чтобы хотя бы временно закрепить углекислоту в почве (песке), мы считаем целесообразным вносить в почву щелочно-земельные металлы, особенно кальций в виде измельченного карбоната $CaCO_3$. Теоретически 1 кг-мол. известняка поглотит при достаточной влажности 62 кг углекислоты; в таком случае норма на 1 га составит от 0,5 до 1,0 т. В. Н. Мина ([6]) указывает, что при

достаточном увлажнении почвы, примыкающей к карбонатному горизонту, количество углекислоты в почвенном воздухе понижается за счет химического взаимодействия ее с карбонатами. Однако в доказательство этого автор не приводит никаких данных.

Таблица 1

Динамика содержания углекислоты в почвенном воздухе однолетней культуры сосны посадки 2 IV 1955 г. на Нижнеднепровских песках (опытная посадка с внесением в почву торфа в количестве 10 кг на гнездо и углекислой извести 0,5 кг на гнездо)

Дата взятия проб	Глубина взятия проб, см	Температура почвы, °С	Содержание CO_2 в почвенном воздухе, %				
			контроль — уплотненный нетронутый песок	контроль — разрыхленный песок	разрыхленный песок с торфом	разрыхленный песок с торфом и $CaCO_3$	разрыхленный песок с $CaCO_3$
6 IV 1955 г.	25	10	0,03	0,07	0,12	0,00	0,00
4 VI	25	18	0,05	0,09	0,19	0,12	0,10
12 IX	25	23	0,04	0,06	0,11	0,10	0,09
Среднее за вегетационный период			0,04	0,07	0,14	0,07	0,06

По нашим данным (табл. 1), весной на Нижнеднепровских песках внесенная в почву углекислая известь понизила содержание углекислоты в почвенном воздухе до нуля. В более теплый период поглощение углекислоты карбонатом кальция менее заметно.

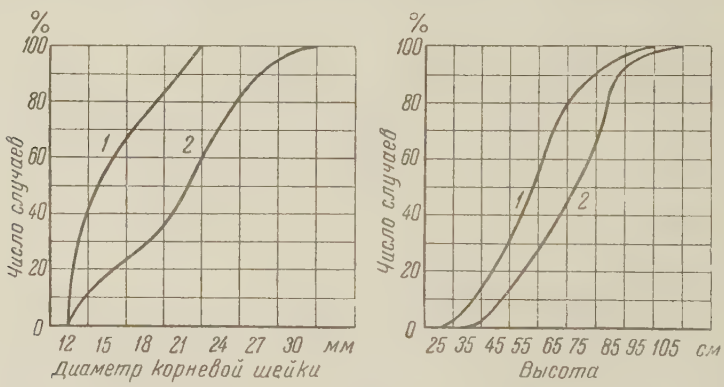


Рис. 1. Характеристика роста 4-летней сосны в зависимости от способа посадки (Урочище Гористое, 1954 г.): *1* — посадка без торфа, *2* — с торфом

Закрепление углекислоты в почве с образованием бикарбонатов может происходить и с аммиаком. По-видимому, этот процесс протекает в подстилке древесных и кустарниковых пород при ее минерализации. При малом количестве опада, образуемого молодыми саженцами, но при наличии торфа в почве, процесс образования бикарбоната аммония имеет существенное значение для питания саженцев. Положительную роль в связывании почвенной углекислоты, по-видимому, играют и другие заключающиеся в торфе металлы (Mg, Fe).

Почвенный воздух обогащается углекислотой за счет разложения органических остатков растений. В свою очередь углекислота активно влияет на интенсивность этих процессов. Нами установлено, что в почвенном воздухе песков содержание углекислоты после дождя в результате усиления биологи-

неских процессов резко увеличивается, однако через один-два дня оно падает до прежних размеров. Таким образом, изменение содержания углекислоты может попутно служить своеобразным индикатором хода разложения органических веществ и интенсивности биологических процессов.

Наши исследования показали, что с увеличением содержания углекислоты в песках Полесья и Нижнего Днепра повышается прирост органической массы сосны.

При посадке сосны на песках без торфа (рис. 1) наибольший процент растений имеет диаметр от 12,0 до 16,5 мм, при внесении же торфа число деревьев с таким диаметром примерно в три раза меньше, но значительно увеличивается процент растений с большим диаметром.

Таблица 2

Диаметр и высота четырехлетней культуры сосны (Урочище Гористое, 1954 г.)

Способ посадки	Диаметр у корневой шейки (средневзвешенный по 125 растениям)		Высота (средневзвешенная для 135 растений)	
	в мм	в % к контролю	в мм	в % к контролю
С торфом	22,2	132,9	735	116,7
Без торфа (контроль)	16,7	100,0	630	100,0

Менее значительна разница в высоте сосен, но и по этому показателю сосны, посаженные с торфом, превышают контроль (без торфа) на 16,7% (табл. 2).

Еще более наглядно сказывается влияние внесенного в песок торфа на приросте органической массы сосны — на численности и весе хвои (табл. 3). Например, в культуре сосны с торфом количество однолетней хвои на средних растениях (отобранных по средне-взвешенным размерам диаметра и высоты) как в 1954, так и в 1955 г., оказалось в полтора раза больше по сравнению с растениями сосны в культуре без торфа. Вес хвои на одно растение в культуре с внесением торфа оказался почти в два раза больше, чем в культуре без торфа.

Таблица 3

Численность и вес однолетней хвои (на одно растение сосны)

Способ посадки	В четырехлетней культуре			В пятилетней культуре		
	в тыс. пар	в г на 1000 пар	в г на 1 растение	в тыс. пар	в г на 1000 пар	в г на 1 растение
С торфом	4,6	40,1	185	13,3	51,1	679
Без торфа (контроль)	3,2	29,4	94	9,5	39,5	375
В % к контролю	144	136	197	140	129	181

Как видно из табл. 3, наиболее значительно влияние торфа на прирост органической массы сказывается в первые годы после посадки сосны: с возрастом это влияние уменьшается.

Кроме влияния торфа мы изучали также влияние на рост саженцев сосны рыхления песков (на глубину 70 см) и внесения углекислой извести (0,3—0,5 кг на гнездо — см. табл. 1).

Для этой цели на Нижнеднепровских песках была проведена опытная посадка однолетних саженцев сосны на площади 0,2 га. Посадка была произведена нестандартными саженцами 2 IV 1955 г. в пяти вариантах. Результат опыта на первом и втором году после посадки приведен в табл. 4. Из полученных результатов опытов видно, что прирост органической массы саженцев, в качестве показателей которого были приняты изменения в высоте саженцев диаметр ствола у корневой шейки и вес хвои, зависит от способа посадки.

Таблица 4

Влияние торфа, углекислой извести и рыхления почвы на прирост органической массы саженцев сосны (Нижнеднепровские пески, 31-й квадрат Раденского лесничества)

Вариант	Способ посадки	Высота саженцев				Диаметр у корневой шейки				Вес хвои (1000 пар)			
		на 1-м году после посадки		на 2-м году после посадки		на 1-м году после посадки		на 2-м году после посадки		на 1-м году после посадки		на 2-м году после посадки	
		мм	%	мм	%	мм	%	мм	%	г	%	г	%
I	Контроль—без рыхления почвы	60	100	80	100	2,8	100	3,6	100	14,3	100	25,6	100
II	С рыхлением почвы	72	120	121	151	3,4	121	5,6	155	22,1	155	33,5	131
III	С рыхлением почвы и внесением $CaCO_3$	82	137	132	165	3,9	139	5,6	155	28,7	201	46,8	182
IV	С рыхлением почвы и внесением торфа	82	137	161	201	4,1	146	6,6	183	39,0	273	36,5	142
V	С рыхлением почвы и внесением торфа+$CaCO_3$	91	152	178	223	4,3	154	7,4	206	42,5	290	45,4	177

Самые лучшие результаты получены по V варианту, т. е. при посадке сосны в разрыхленной песок с торфом в смеси с углекислой известью. Внесение в песок углекислой извести без торфа дает почти такой же эффект, как внесение чистого торфа. Значительное влияние на увеличение прироста органической массы оказало глубокое рыхление песка.

На основании полученных данных следует рекомендовать обязательное применение в производстве агротехнических приемов по культивированию песков. При этом необходимо иметь в виду, что выбор того или иного способа посадки саженцев сосны определяется экономическими факторами и зависит от местных условий и ресурсов.

Отделение химических и геологических наук
Академии наук СССР

Поступило
13 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. І. Словіковський, Докл. АН УССР, № 5 (1957). [2] А. Л. Курсанов, А. М. Кузьмин, Я. В. Мамуль, ДАН, 69, 685 (1951). [3] А. Л. Курсанов, Н. Н. Крюкова, Б. Б. Вартапетян, ДАН, 85, 913 (1952). [4] А. И. Турлюн, Почвоведение, № 1, 72 (1952), № 12, 73 (1956). [5] Б. Н. Макаров, Природа, № 9 (1953). [6] В. Н. Мина, Сообщ. Инст. леса АН СССР, в. 2 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Т. С. СУЛАКАДЗЕ и М. Н. ЧРЕЛАШВИЛИ

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ И СОСТАВА ПИГМЕНТОВ В ЛИСТЬЯХ ЛИМОНА И АПЕЛЬСИНА В СВЯЗИ С ИХ КУЛЬТУРОЙ В ТРАНШЕЕ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 28 VI 1957)

Траншейная культура, защищая растение от мороза, в то же время ставит его в неблагоприятные условия освещения. Длительное пребывание в условиях полной темноты или даже слабого освещения, в которые попадают растения при траншейной культуре, не может не отразиться на состоянии облиственных растений, какими являются цитрусовые. В большинстве случаев внимание исследователей привлекает к себе вопрос о влиянии траншеи на опадение листьев ([4, 7]). Опыты Власенко ([4]) показали, что в условиях темноты при пониженной и равномерной температуре цитрусовые растения не теряли ни листьев, ни зеленой окраски. Самыгин и Лизандр ([13]) нашли, что растения лимона хорошо переносили четырехмесячное пребывание в темноте, и листья их сохраняли нормальную зеленую окраску.

Однако надо полагать, что на траншейный режим растения будут реагировать в первую очередь изменением своего пигментного состава. Известно, что пигментная система является наиболее чувствительным элементом клетки, легко реагирующим на всякие изменения физиологического состояния и внешних условий ([11]).

В настоящей статье приведены данные по изменению состава фитохромов в листьях цитрусовых в связи с их зимовкой в траншее. Объектами служили 3—5-летние сеянцы лимона Новогрузинский и апельсина Гамлин, выращенные в вазонах. 3—4 вазона с растениями выдерживались в траншее в течение 105—125 дней с середины декабря. В целях выяснения характера влияния темноты в зависимости от температуры, партия растений покрывалась темным ящиком при 12—22°. В качестве контроля исследовались растения осенью, перед зимованием, и весной, после перезимовки на открытом воздухе.

Опыты велись в течение трех лет. Изучались динамика пигментов — колориметрическим методом и процесс фотосинтеза — по накоплению органического углерода (метод Тюрина, разработанный им для почвенных образцов и примененный к растениям ([1], [2]). Полученные результаты приведены в табл. 1—4.

Как показывает табл. 1, при перезимовке в траншее содержание хлорофилла в листьях цитрусовых уменьшается, в противоположность данным Власенко и Домбровской, которые наблюдали интенсивное накопление хлорофилла в листьях лимона и других цитрусовых, выдержанных в траншее, при пониженной температуре ([6]). Для не цитрусовых растений в литературе имеются указания на уменьшение содержания хлорофилла в них в связи с затемнением ([9-11]). Например, Любименко ([11]) указывает, что у многих растений потеря хлорофилла происходит и в темноте. Разрушение хлорофилла у хвойных в зимний период вызывается пониженной температурой. Данилов, Гортикова и Знаменский ([9]) наблюдали уменьшение ко-

Таблица 1

Изменение содержания хлорофилла в растениях в зависимости от условий содержания

Растение	Вариант	1953—1954		1954—1955		1955—1956	
		мг на 100 г сыр. вес.	%	мг на 100 г сыр. вес.	%	мг на 100 г сыр. вес.	%
Лимон	Контроль осенний	510	100,0	510	100,0	250	100,0
	Контроль весенний	425	83,0	360	70,6	216	85,4
	Траншея	243	47,4	375	73,5	236	94,6
	Темнота+высокая темп.	252	49,4	390	76,4	—	—
Апельсин	Контроль осенний	485	100	587	100	—	—
	Контроль весенний	410	84,5	720	124,2	—	—
	Траншея	480	98,9	425	72,4	—	—
	Темнота+высокая темп.	250	51,5	570	97,1	—	—

личества хлорофилла в листьях ряда растений Заполярья в связи с затемнением.

Растения, перезимовавшие на открытом воздухе (весенний контроль), также отличались более низким содержанием хлорофилла по сравнению с осенними. На зимнее уменьшение хлорофилла указывают многие авторы. Очевидно, данное явление представляет собою естественный процесс для многих растений. Проценко и Полищук ([12]) степень зимнего разрушения хлорофилла в коре используют как показатель зимостойкости плодовых растений.

Сравнение растений, перезимовавших на воздухе (весенний контроль) и в траншее, показывает, что в ряде случаев содержание хлорофилла у первых меньше, т. е. в естественных условиях зимования хлорофилл разрушается быстрее. Согласно Любименко ([11]), в данном случае важную роль играет свет, как фактор усиления окислительного потенциала, способствующего разрушению хлорофилла. На значение процессов окисления при изменении хлорофилла указывают и другие авторы ([3], [8]).

Учитывая указания о взаимных превращениях желтых пигментов (ксантофилл — оксипроизводное каротина), мы полагали, что в наших опытах содержание каротина и ксантофилла будет меняться в противоположных направлениях. Сказанное подтверждается приведенными в табл. 2 данными. Так, в вариантах, в которых больше каротина, содержание ксан-

Таблица 2

Содержание желтых пигментов и их соотношение в листьях лимона и апельсина (в мг %)

Растение	Вариант	1953—1954			1954—1955			1955—1956		
		к	кс	$\frac{к^*}{кс}$	к	кс	$\frac{к}{кс}$	к	кс	$\frac{к}{кс}$
Лимон	Контроль осенний	6,75	10,75	0,628	2,50	13,50	0,185	2,60	9,30	0,28
	Контроль весенний	7,50	17,70	0,423	2,41	7,03	0,342	3,00	8,60	0,35
	Траншея	2,00	18,90	0,105	3,66	4,40	0,831	4,25	8,25	0,51
	Темнота+высокая темп.	3,25	16,80	0,195	4,25	6,04	0,703	—	—	—
Апельсин	Контроль осенний	4,50	14,00	0,321	2,50	12,60	0,200	—	—	—
	Контроль весенний	4,75	16,42	0,289	5,60	9,68	0,579	—	—	—
	Траншея	3,00	21,42	0,140	5,66	8,06	0,702	—	—	—
	Темнота+высокая темп.	2,25	16,00	0,140	7,10	9,00	0,701	—	—	—

* к — каротин, кс — ксантофилл.

тофилла пониженное, и, наоборот, при малом содержании каротина в большем количестве оказывается ксантофилл. Количественное содержание пигментов в листьях цитрусовых подвержено значительным колебаниям по годам. Под влиянием затемнения в опытных растениях в большинстве случаев происходило повышение содержания каротина. Аналогичное явление наблюдали и другие авторы; в частности, Лебедев отметил увеличение содержания каротина в элодее в опытах с затемнением при 20—25°. В опытах Данилова, Гортиковой и Знаменского растения Заполярья реагировали на затемнение по-разному: в одних из них наблюдалось повышение, а в других — понижение содержания желтых пигментов (9). По данным Лебедева (10), влияние низкой температуры вызывало повышение количества каротина в листьях ячменя. Повышение содержания каротина в траншейных растениях, очевидно, стоит в связи со снижением окислительно-восстановительных процессов в клетках.

Таблица 3

Отношение желтых пигментов к хлорофиллу

Растение	Вариант	1953—1954			1954—1955			1955—1956		
		хл	к+кс	$\frac{к+кс}{хл}$	хл	к+кс	$\frac{к+кс}{хл}$	хл	к+кс	$\frac{к+кс}{хл}$
Лимон	Контроль осенний	510	17,50	0,034	510	16,00	0,031	250	11,00	0,044
	Контроль весенний	425	25,20	0,054	360	9,44	0,026	216	11,60	0,053
	Траншея	243	20,90	0,086	375	8,06	0,021	236	10,35	0,052
	Темнота+высокая температура	252	20,05	0,079	390	10,29	0,026	—	—	—
Апельсин	Контроль осенний	485	18,50	0,040	587	15,10	0,025	—	—	—
	Контроль весенний	410	21,17	0,051	720	15,28	0,021	—	—	—
	Траншея	480	24,42	0,051	425	13,72	0,0	—	—	—
	Темнота+высокая температура	250	18,25	0,073	570	16,10	0,028	—	—	—

Общее содержание желтых пигментов (к + кс) в листьях лимона и апельсина составляет $^1/_{12}$ — $^1/_{40}$ часть от содержания хлорофилла. По имеющимся в литературе данным для других растений оно равно $^1/_6$ — $^1/_7$. Очевидно, пониженное содержание желтых пигментов составляет характерную особенность цитрусовых.

Как показывает табл. 4, опытные растения в условиях траншеи теряли углерод в процессе дыхания и уменьшались в весе. Весною в связи с установлением благоприятных условий, контрольные растения накопляли углерод. Слабое накопление углерода листьями лимона и апельсина наблюдается и перед зимованием. Отрицательный показатель фотосинтеза, полученный для контрольных осенью в 1953 г., обусловлен ранним понижением температуры (декабрь был морозным).

В связи со сказанным выше, несколько неожиданны результаты опытов Власенко и Домбровской, которые констатировали факт стабильного состояния количества углеводов в листьях цитрусовых, перезимовавших в траншее при 1—3° тепла (6). Трудно согласиться с предположением, высказанным одним из указанных авторов, относительно возможного анабиотического состояния цитрусовых в условиях траншеи. По нашим наблюдениям, сеянцы лимона, апельсина и грейпфрута при зимовании в траншее (0—5° тепла) проявляли активную жизнедеятельность. Пребывание протоплазмы в постоянно активном функциональном состоянии составляет одну из биологических особенностей цитрусовых, которую очень трудно подавить.

Таблица 4

Определение фотосинтеза по количеству органического углерода (С в мг/дм² в час)

Растение	Вариант	1954—1955			1955—1956		
		в 9 ч.	в 15 ч.	разница	в 9 ч.	в 15 ч.	разница
Лимон	Контроль осенний	91,0	94,1	+ 3,10	70,4	73,0	+2,6
	Контроль весенний	75,6	106,0	+30,40	81,0	90,0	+9,0
	Траншея	83,0	73,0	—10,0	74,2	73,5	—0,7
	Темнота+высокая темп.	76,5	65,1	—11,3	—	—	
Апельсин	Контроль осенний	80,2	78,0	— 2,2	65,0	68,5	+3,5
	Контроль весенний	67,5	90,3	+23,00	71,0	76,2	+5,2
	Траншея	60,8	52,5	— 8,5	69,8	67,1	—2,7
	Темнота+высокая темп.	58,1	47,7	—10,4	—	—	

Из сопоставления данных табл. 2 и 4 видно, что уменьшение отношения каротина к ксантофиллу (к/кс) наблюдалось в тех случаях, когда анализ показывал накопление углерода в процессе фотосинтеза. Наоборот, при потере сухого вещества отношение к/кс увеличивается. Особенно наглядно это видно из данных 1954/1955 г. У выдержанных в траншее, как и в условиях темнота + повышенная температура, где фотосинтез исключен, отношение каротина к ксантофиллу (к/кс) было выше. В контрольных растениях, находящихся в благоприятных условиях освещения, шел процесс фотосинтеза, и показатель отношения к/кс был низким.

Полученные данные хорошо объяснимы с точки зрения теории, развиваемой Сапожниковым ([15], [16]), согласно которой у высших зеленых растений фоторедукция осуществляется за счет содержания в листьях фитохрома каротина, который превращается при этом в ксантофилл. Это превращение совершается под влиянием световой энергии, а обратный переход ксантофилла в каротин является энзиматической реакцией. Поэтому при преобладании фотохимической реакции к/кс уменьшается, при обратном процессе это соотношение увеличивается. В 1953—1954 г. отношение каротина к ксантофиллу в контрольных растениях, как указывалось выше, было высоким; вследствие суровых условий не было процесса фотосинтеза, в результате чего каротин не превращался в ксантофилл и накоплялся.

Таким образом, перезимовка растений лимона и апельсина в условиях глубокой траншеи в течение 105—125 дней, большую часть которых растения находились в полной темноте, не вызывала заметных изменений в окраске растений. Этот вывод находится в полном соответствии с наблюдениями других авторов. Однако анализ пигментного состава листьев показал уменьшение содержания хлорофилла и увеличение количества каротина. Одновременно в перезимовавших в траншее цитрусовых растениях происходит потеря углерода в процессе дыхания.

Институт ботаники
Академии наук ГрузССР

Поступило
15 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ф. З. Бородулина, Л. Г. Колобаева, ДАН, 90, №5 (1953). [2] Ф. З. Бородулина, Л. Г. Колобаева, Т. А. Зверева, Тр. Инст. физиол. раст. им К. А. Тимирязева 10 (1955). [3] Л. П. Бреславец, Журн. русск. бот. общ., 1 (1922). [4] И. А. Власенко, Траншейная культура цитрусовых на юге Украины, Бюлл. ВНИИЧиСК, № 1 (1949). [5] И. А. Власенко, М. В. Домбровская, ДАН, 77, № 1 (1951). [6] И. А. Власенко, М. В. Домбровская, ДАН, 82, № 3 (1952). [7] Т. В. Вобликова, И. Л. Косилкин, ДАН, 92, № 5 (1953). [8] Н. Н. Гортикова, Д. И. Сапожников, Сов. бот., 5 (1939). [9] А. Н. Данилов, Н. Н. Гортикова, И. Е. Знаменский, Эксп. бот., 7 (1950). [10] С. И. Лебедев, Физиологическая роль каротина в растении, Киев, 1953. [11] В. Н. Любименко, Фотосинтез и хемосинтез, 1935. [12] Д. Ф. Проценко, М. К. Палищук, О физиологических и биохимических особенностях морозостойкости плодовых культур, Киев, 1948. [13] Г. А. Самыгин, А. А. Лизандр, ДАН, 79, № 4 (1951). [14] Б. Г. Савинов, [1] Каротины, Киев, 1948. [15] Д. И. Сапожников, Эксп. бот., 8 (1951). [16] Д. И. Сапожников, Эксп. бот., 8 (1951).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ФИТОПАТОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. Л. РЫЖКОВ и Н. К. МАРЧЕНКО

ВЛИЯНИЕ СУЛЬФАНИЛАМИДА НА РАЗМНОЖЕНИЕ ВИРУСА МОЗАИЧНОЙ БОЛЕЗНИ ТАБАКА

В предыдущих работах было показано, что аминоптерин, являющийся антиметаболитом и аналогом фолиевой кислоты, подавляет размножение вируса мозаичной болезни табака (ВТМ) и этот эффект снимается фолиевой кислотой ([1]), а также, что фолиевая кислота стимулирует размножение ВТМ ([2]). На основе этих данных естественно было поставить вопрос о том, не может ли сульфаниламид подавлять размножение ВТМ, так как сульфаниламид является антиметаболитом парааминобензойной кислоты, остаток которой входит в молекулу фолиевой кислоты. До сих пор мы располагали только данными о том, что сульфаниламид не подавляет некротическую реакцию Nicotiana glutinosa на ВТМ, причем эти данные носили не количественный, а чисто качественный характер ([3]). Ввиду всего вышеизложенного был подвергнут исследованию вопрос о влиянии сульфаниламида, парааминобензойной кислоты (ПАБК) и парааминосалициловой кислоты (ПАСК) на размножение ВТМ.

Изучалось размножение ВТМ в изолированных половинках листьев, и титр вируса определялся на листьях N. glutinosa согласно методике, описанной в предыдущих работах.

Предварительные опыты показали, что из числа испытанных соединений наиболее токсичной была ПАБК. Это соединение переносилось листьями только в концентрации 0,001 *М*, в то время как ПАСК можно было применять в концентрации 0,01 *М*, а сульфаниламид даже в концентрации 0,02 *М*. Фолиевая кислота, как и в прежних опытах, применялась в виде взвеси 1 : 1000.

На табл. 1 приведены результаты опытов, из которых прежде всего видно, что во всех опытах сульфаниламид в концентрации 0,02 *М* подавлял размножение ВТМ, причем во многих случаях этот подавляющий эффект был статистически достоверным.

После того как были получены эти данные, возник вопрос, не зависит ли подавляющий эффект сульфаниламида от его токсического действия на ткани растения в точке инокуляции. Если бы препарат просто убивал ткани в местах проникновения вируса, то его эффект не представлял бы никакого интереса с точки зрения физиологии размножения ВТМ, так как сводился бы к давно известному факту, что этот вирус не размножается в мертвых тканях растения и не распространяется по ним. С целью ответа на этот вопрос опыты были видоизменены таким образом, что половинки листьев табака после инокуляции вируса выдерживались только сутки в растворе стрептоцида (0,02 *М*), после чего они переносились в воду. Если бы стрептоцид убивал точки инокуляции, то отмывание его не могло бы увеличить числа некрозов. В действительности же оказалось, что отмывание стрептоцида ведет к тому, что титры вируса в опытных половинках оказываются не ниже, чем в контрольных и даже нередко выше, как это видно из следующих данных (число некрозов на 20 половинок листьев N. glutinosa):

Опыт	424	247	204
Контроль	431	172	124

Таблица 1

Влияние различных веществ на размножение ВТМ в изолированных половинках листьев табака (титр вируса выражен средним числом некрозов на половину листа N. glutinosa)

Вещество и концентрация	Экспозиция, сутки	Титр вируса		T
		опыт	контроль	
Сульфаниламид 0,02 M	4	5,2 ±0,6	14,1 ±1,5	5,5
	3			
	4	2,2 ±0,3	6,0 ±1,1	3,3
	4	4,15±0,2	14,8 ±2,6	4,0
	4	2,3 ±0,6	10,0 ±2,6	2,9
	5	1,8 ±0,2	3,2 ±0,3	3,9
	4	6,8 ±1,1	11,4 ±1,8	2,2
	4	19,3 ±2,5	30,7 ±3,9	2,5
То же + фолиевая кислота 1 : 1000	5	7,05±1,1	7,75±1,2	
	4	3,35	3,6	
	4	16,2 ±1,5	18,7 ±0,5	
ПАБК 0,001 M	3	36,2 ±4,5	33,7 ±5,2	
	5	28,5	27,7	
	3	8,2 ±0,7	10,9 ±1,1	2,0
	3	36,2 ±4,5	33,7 ±5,2	
	4	24,2 ±4,9	22,1 ±4,3	
Сульфаниламид 0,02 M+ПАБК 0,001 M	5	3,9 ±0,5	7,0 ±1,3	2,2
	4	19,2	28,7	3,2
ПАСК 0,01 M	3	26,1 ±2,4	37,5 ±3,6	2,6
	3	43,1 ±7,7	60,7 ±6,7	2,6
	3	11,5 ±2,4	21,15±2,9	2,6
	3	3,0 ±0,6	7,1 ±0,8	4,1
ПАСК 0,01 M+ПАБК 0,001 M	3	9,1 ±1,0	17,2 ±2,3	3,2
	3	2,5	3,2	
	3	2,3	3,1	
	5	3,2	3,2	

Примечание. T меньше двух не приводится.

Следует отметить также, что стрептоцид in vitro в концентрации 0,02 M не инактивирует сколько-нибудь существенно ВТМ. Выдерживание ВТМ в растворе стрептоцида в течение суток в одном опыте дало 233 некроза на 20 половинок листьев N. glutinosa, а в контроле 299 некрозов, а в другом опыте — 181 некроз при 316 некрозах в контроле. Возвращаясь к табл. 1, мы должны будем сказать, что фолиевая кислота полностью снимает подавляющий эффект стрептоцида — разница между контролем и опытом во всех случаях становится статистически недостоверной. Что касается ПАБК, то это соединение из пяти опытов в одном несколько подавило размножение ВТМ, в остальных же случаях разница между контролем и опытом совершенно недостоверна. Опыты, в которых инокулированные листья подвергались действию смеси сульфаниламида и ПАБК, дали снятие эффекта стрептоцида не настолько выраженное, как в случае применения фолиевой кислоты. Что касается ПАСК, то это соединение в концентрации 0,01 M подавляет размножение вируса, и этот эффект в ряде случаев статистически достоверен. В более низкой концентрации подавляющий эффект не наблюдается или же он статистически недостоверен. Эффект ПАСК в трех опытах из четырех был снят парааминобензойной кислотой.

Из приведенных данных совершенно очевидно, что сульфаниламид подавляет размножение ВТМ вследствие специфического эффекта на ферментативную систему, в которой участвует фолиевая кислота.

Были поставлены опыты также с морфалином — сульфаниламидным препаратом, который, как известно, не является антагонистом ПАБК. Половинки листьев табака в 0,1%-ном растворе морфалина в одном опыте

дали 504 некроза на 20 половинок листьев N. glutinosa и в другом опыте 778 некрозов, в то время как в контроле было 412 некрозов в первом опыте и 684 некроза во втором опыте.

Как известно, сульфаниламид не подавляет размножения вирусов, патогенных для животных. Чем же объясняется его способность подавлять размножение ВТМ? Нам кажется, что причину в данном случае следует искать не в самих вирусах, а в различных физиологических особенностях поражаемых ими тканей. Ткани животных пользуются готовой фолиевой кислотой, поэтому они сравнительно мало страдают от сульфаниламидов. Вирус, размножающийся в тканях животных, хотя и нуждается в фолиевой кислоте, как это было показано в опытах с ее антагонистами ([3]), но не страдает от сульфаниламида, так как использует получаемую животной тканью извне фолиевую кислоту. Высшее растение само синтезирует фолиевую кислоту, и этот синтез расстраивается присутствием сульфаниламида. В присутствии сульфаниламида ткани растения не синтезируют необходимого для вируса количества фолиевой кислоты, и это подавляет размножение вируса. Мы видели, что если фолиевую кислоту доставить растению извне, сульфаниламид уже не может подавить размножение ВТМ.

В одной из предыдущих работ ([1]) было отмечено, что фолиевая кислота способна снимать эффект аминоптерина на размножение ВТМ, тогда как она не снимает влияния аминоптерина на рост корешков табачного растения, а также на размножение содержащего тимонуклеиновую кислоту вируса пситтакоза ([3]). Мы выдвинули гипотезу, что ферментативные системы синтеза рибонуклеиновой и тимонуклеиновой кислот, хотя и зависят одинаково от дериватов фолиевой кислоты, но отличаются между собой. Эти данные находят подтверждение и в опытах с животными тканями, показавшими, что аналоги фолиевой кислоты расстраивают синтез дрожжевой нуклеиновой кислоты в гораздо меньшей степени, чем синтез тимонуклеиновой кислоты ([4]).

Институт вирусологии им. Д. И. Ивановского
Академии медицинских наук СССР

Поступило
12 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Л. Рыжков, Н. К. Марченко, ДАН, 86, № 3 (1952). [2] В. Д. Рыжков, Н. К. Марченко, ДАН, 98, № 6 (1954). [3] R. Mathews, Adv. Virus Res., 3, 49, 1955. [4] J. Totter, Antimetabolites and Cancer, 153, 1955.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ЗООЛОГИЯ

Н. Н. ВОРОНЦОВ

СТРОЕНИЕ ЖЕЛУДКА И СООТНОСИТЕЛЬНОЕ РАЗВИТИЕ ОТДЕЛОВ КИШЕЧНИКА ХОМЯКОВ (CRICETINAE, RODENTIA, MAMMALIA) ПАЛЕАРКТИКИ И НОВОГО СВЕТА

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 3 VII 1957)

Еще Оппель (4) установил двухкамерное строение желудка у обыкновенного хомяка (Cricetus cricetus L.). Тулльберг (8) показал наличие тенденции к образованию двухкамерного желудка у Muroidea. Имеются указания, что в связи с многокамерностью желудка у хомякообразных (Cricetidae) появляется симбиотическая протистофауна, качественно близкая к фауне желудка и кишечника жвачных (2). Мы изучали строение желудка и соотносительное развитие отделов кишечника у Cricetinae как для выяснения филогенетических связей между представителями этой группы, так и с целью проследить пути эволюции пищеварительной системы грызунов в связи с их пищевой специализацией.

Было исследовано строение пищеварительной системы у всех доступных нам видов палеарктических хомяков: Cricetus cricetus L., Mesocricetus raddei Nehr., M. auratus Waterh., Allocricetulus eversmanni Brandt, Cricetulus (s. str.) barabensis Pall., C. (s. str.) longicaudatus Milne Edw., C. (s. str.) migratorius Pall., C. (Urocricetulus) kamensis Satun., Tscherskia triton Wint., Phodopus sungorus Pall., Ph. roborovskii Satun. и Calomyscus bailwardi Thom.; были изучены также хомяки Нового Света: Nectomys squamipes Brants, Reithrodontomys megalotis Baird, Peromyscus (Haplomylomys) californicus Gambel. и Sigmodon hispidus Say et Ord. Для сравнения были также использованы рисунки и описания Тулльберга (8) по американским хомякам Peromyscus (s. str.) leucopus Rafinesque, Oxymycterus rufus Desmarest и Necotoma floridana Ord. Таким образом, сравнительное изучение пищеварительной системы Cricetinae затрагивает 19 видов и 15 родов и подродов, среди которых представлены все палеарктические роды и лишь 6 из 47—53 родов американских хомяков.

Желудок только железистого (кишечного) типа среди грызунов имеют Hystricomorpha, Sciuromorpha и среди Myomorpha — Dipodidae и Myoxidae. Желудок, выстланный лишь ороговевшим эпителием (пищеводного типа), среди млекопитающих встречается лишь у Monotremata. Для всех до сих пор изученных Muroidea характерен желудок смешанного пищеводно-кишечного типа. Пути проникновения рогового эпителия в прилегающий к пищеводу отдел желудка у грызунов не прослежены и представляются нам аналогичными таковым у других групп млекопитающих, где процесс образования желудка смешанного типа протекал независимо и, по-видимому, шел по тем же путям, что и у Myomorpha; подобные морфологические ряды установлены для Dasypodidae, Pholidota, Suidae, Hyracidae, Tapiridae и Equidae (5).

По современным данным, исходным для Myroidea желудком является мешковидное или ретортовидное образование со слабо развитым пищеводным сводом (fornix ventriculi) и с едва выраженной incisura cardiaca, разделенное пограничной складкой на левую — роговую и правую — желези-

стую части *. Желудок подобного типа характерен для Murinae. Такому строению желудка соответствует преимущественное развитие тонкого отдела кишечника.

Среди Cricetinae желудок подобного типа свойствен южноамериканскому хомяку Nectomys (рис. 1, *1*). Желудок мешковидный, fornix ventriculi едва лишь поднят над местом впадения пищевода; роговой эпителий выстилает всю левую половину желудка, пограничная складка проходит на уровне правой стенки пищевода. Тонкий отдел кишечника мощно развит, слепая кишка — мала (рис. 2, *а*).

У североамериканского Sigmodon hispidus (рис. 1, *2*) пограничная складка сдвинута левее места впадения пищевода, и, таким образом, железистая часть желудка отделяет роговой эпителий пищевода от ороговевшего эпителия левой половины желудка. Подобное строение желудка представляется нам результатом вторичного расширения железистой зоны и вытеснения рогового эпителия пищеводного типа. Большее чем у Nectomys развитие свода и увеличение толстого отдела кишечника позволяют поставить этот вид по развитию пищеварительной системы вслед за Nectomys.

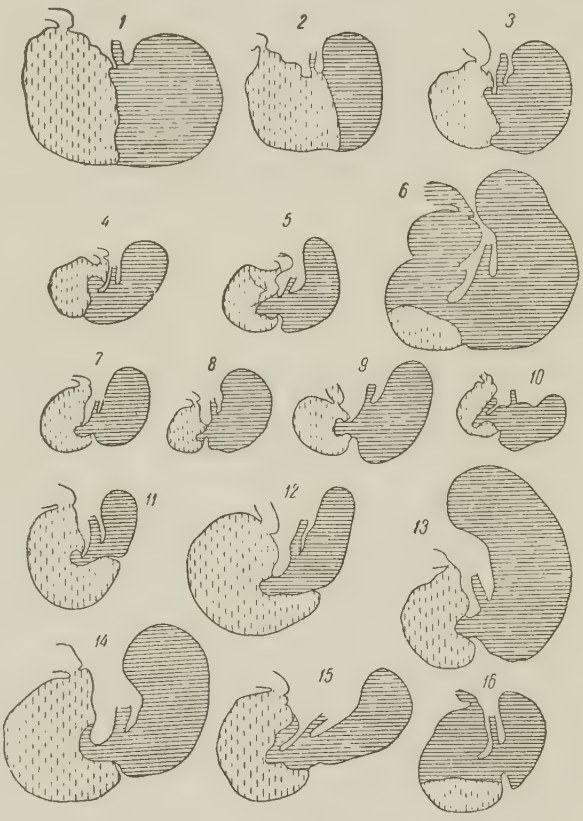


Рис. 1. Схема строения желудка и распределение рогового эпителия (горизонтальная штриховка) и пищеварительных желез (вертикальная прерывистая штриховка) у хомяков: *1* — Nectomys squamipes Brants, *2* — Sigmodon hispidus Say et Ord, *3* — Calomyscus bailwardi Thom., *4* — Reithrodontomys megalotis Baird, *5* — Allocricetulus eversmanni Brandt, *6* — Peromyscus californicus Gambel, *7* — Cricetulus barabensis Pall., *8* — C. longicaudatus Milne-Edw., *9* — C. migratorius Pall., *10* — C. kamensis Satun., *11* — Mesocricetus Mauratus Watern., *12*—M. raddei Nehr., *13*— Tscherskia triton Wint., *14* — Cricetus cricetus L., *15* — Phodopus sungorus Pall., *16* — Ph. roborovskii Satun.

Последовательные стадии расширения рогового эпителия в желудке, возвышения fornix ventriculi и увеличения относительной длины толстого отдела кишечника мы наблюдаем у палеарктического Calomyscus (рис. 1, *3*; рис. 2*г*,) и неоарктического Reithrodontomys megalotis (рис. 1, *4*; рис. 2,*е*). У этих видов уже намечается перетяжка (isthmus), которая обособляет роговой отдел желудка от железистого.

У североамериканских Neotoma floridana, Peromyscus (s. str.) leucopus и особенно у южноамериканского Oxymycterus rufus процесс ороговения желудка достигает уровня, наивысшего среди Cricetinae Нового Света: железы концентрируются лишь на небольшом участке дна желудка ([8]). По строению желудка эти виды американских хомяков крайне напоминают такой зеленоядный вид, как Microtus arvalis Pall. (Microtinae) ([9]).

* На рис. 1 все желудки показаны с вентральной стороны.

Наиболее сложно строение желудка среди изученных американских хомяков у Peromyscus (Haplomylomys) californicus (рис. 1, *6*). Fornix ventriculi поднят очень высоко; перетяжка (insthmus) выражена сильнее, чем у всех остальных изученных американских хомяков. Таким образом, мы вправе говорить в данном случае о начале образования «преджелудка», гомологичного рубцу жвачных. Incisura angularis отделяет пилорическую часть от фундальной; таким образом, у этого вида мы наблюдаем тенденцию к образованию трехкамерного желудка. Это единственный случай среди изученных до сих пор форм грызунов. Распределение рогового и железистого эпителия вряд ли отлично от описанного ([8]) для P. (s. str.) leucopus. При типичном для зеленоядного животного строении желудка кишечник P. (Hapl.) californicus сохраняет ряд черт (длинный тонкий отдел кишечника, слабо развитые слепая и особенно толстая кишка), типичных для грызунов со смешанным типом питания.

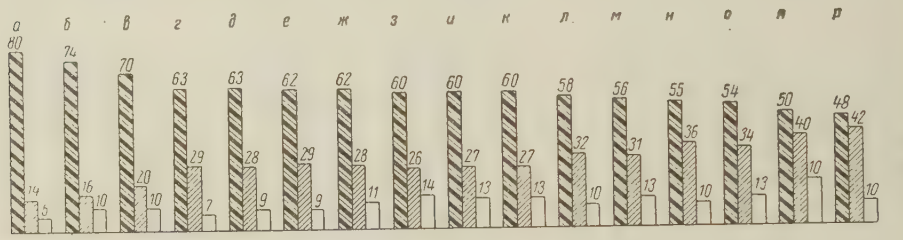


Рис. 2. Соотносительное развитие (в %) отделов кишечника у хомяков: *А* — тонкие кишки; *Б* — толстые кишки; *В* — слепая кишка; *а* — Nectomys squamipes, *б* — Peromyscus californius, *в* — Sigmodon hispidus, *г* — Calomyscus bailwardi, *д* — Cricetulus longicaudatus, *е* — Reithrodontomys megalotis, *ж* — Cricetulus migratorius, *з* — Allocricetulus eversmanni, *и* — Phodopus sungorus, *к* — Ph. roborovskii, *л* — Cricetus cricetus; *м* — Cricetulus barabensis, *н* — Tscherskia triton, *о* — Cricetulus kamensis, *п* — Mesocricetus raddei, *р* — M. auratus

Для всех палеарктических хомяков, за исключением Calomyscus, характерно четкое отделение преджелудка от желудка поперечной перетяжкой и увеличение относительной длины толстого отдела до 0,4—0,5 от общей длины кишечника. Слабее, чем у остальных палеарктических видов эта перетяжка выражена у Cricetulus (Urocricetulus) kamensis (рис. 1, *10*) и у Allocricetulus eversmanni (рис. *1*, *5*), но и у них разделение преджелудка и собственно желудка выражено несравненно отчетливее, нежели у американских хомяков и Calomyscus. По степени проникновения рогового эпителия из преджелудка в собственно желудок можно построить следующий ряд: Tscherskia triton, Cricetulus longicaudatus, C. barabensis, C. migratorius, Allocricetulus eversmanni, Mesocricetus raddei, M. auratus, Cricetus cricetus (рис. 1, *13*, *8*, *7*, *9*, *5*, *12*, *11*, *14*). Нельзя не подчеркнуть, что распределение железистого и рогового эпителиев крайне сходно у всех этих видов, и построенный ряд в значительной степени условен. Дальнейшее проникновение рогового эпителия по малой кривизне желудка к пилорической части мы наблюдаем у Cricetulus (Urocricetulus) kamensis и Phodopus sungorus. Наконец у Ph. roborovskii роговой эпителий распространяется и по всей пилорической части желудка, и железы сконцентрированы лишь на сравнительно небольшом участке дна. Представляется весьма важным подчеркнуть существенное различие в строении желудка у таких близких по иным морфологическим признакам видов, как Ph. sungorus и Ph. roborovskii.

В соотносительной величине отделов кишечника у палеарктических хомяков мы не наблюдаем ожидаемой корреляции со строением желудка. Так, у хомяков рода Mesocricetus тонкий и толстый отделы кишечника примерно равны по длине, т. е. у этих видов наиболее мощно из всех хомяков развиты отделы, обрабатывающие клетчатку; по строению желудка подобного увеличения тонкого отдела кишечника следовало ожидать у

Phodopus, но как раз у представителей этого рода тонкий отдел кишечника развит относительно хорошо. Любопытно, что при резком различии в строении желудка Ph. sungorus и Ph. roborovskii соотносительная длина отделов кишечника у этих видов одинакова. Нельзя не подчеркнуть крайнее несовершенство изучения соотносительного развития отделов кишечника по их длине. Конечно здесь важно знать площадь обрабатывающей поверхности, но определить ее мы пока что не можем. Строение кишечника у всех исследованных форм весьма сходно с описанным (1) для Mesocricetus auratus. Лишь у Calomyscus и у Cricetulus longicaudatus слепая кишка на конце совсем резко сужается и образует слепой отросток длиной около 8 мм у обоих видов. Для Cricetinae характерна эволюция пищеварительного тракта по пути к его усложнению, связанному, по-видимому, с переходом на всюду обильные зеленые корма. Этот путь связан с разделением мешкообразного желудка на две камеры — преджелудок и желудок собственно (в крайнем случае, у Peromyscus californicus, мы наблюдаем желудок, который условно можно назвать трехкамерным), с вытеснением роговым эпителием — железистого, с относительным удлинением толстого отдела кишечника. Возможно, что эти процессы протекали независимо у хомяков Нового Света (включая и палеарктического Calomyscus) и у евразийских Cricetinae.

Двухкамерное строение желудка резко отделяет всех палеарктических хомяков от Calomyscus и Cricetinae Нового Света. Это является одним из доказательств неправомочности объединения Calomyscus вместе с остальными родами палеарктических хомяков в единую трибу Cricetini, предпринятого Симпсоном (7). По строению пищеварительной системы Calomyscus бесспорно ближе к трибе Hesperomyini, нежели к Cricetini.

Указанная направленность в развитии пищеварительной системы, тенденция к отделению преджелудочкового отдела от собственно желудка, к вытеснению железистого эпителия — роговым, к увеличению относительной длины толстого отдела кишечника развивалась, по-видимому, параллельно в различных подсемействах Muroidea. Подобно построенному для Cricetinae ряду от Nectomys до Phodopus roborovskii, мы можем построить их по литературным данным (3, 8, 9) для Murinae (от Rattus Fischer до Apodemus agrarius Pall.) и для Microtinae (от Arvicola terrestris L., Lemmus lemmus L. через Clethrionomys glareolus Schreb. до Microtus arvalis Pall. и Ondatra zibethica L.). Но ни у Murinae, ни даже у Microtinae этот процесс не заходит до такой степени, как у некоторых хомяков. Из всех грызунов лишь Cricetini обладают двухкамерным строением желудка в строгом смысле слова. Весьма любопытно, что у Microtinae, специализация зубной системы которых зашла много дальше, чем у Cricetinae, желудок все же не принимает столь сложной, приближающейся к желудку жвачных, формы. Мы готовы допустить мысль, что усложнением строения желудка — системы много более лабильной, нежели зубы,— Cricetini как-то «компенсируют» худшую приспособленность своей зубной системы к обработке вегетативных частей растений.

При проведении работы я получил ряд указаний от Л. В. Ганешиной и Б. С. Виноградова, которым приношу свою глубокую благодарность.

Зоологический институт
Академии наук СССР

Поступило
26 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] G. Hoffmann, Kurzer Abriss der Anatomie und Physiologie der Laboratoriumstiere, Jena, 1956. [2] A. J. Kopperi, Ann. Soc. Zool.-Bot. Fennicae, 3, № 2 (1935). [3] H. W. Luppa, Wiss. Zs. Mart.-Luther-Univ. Halle—Wittenberg, Math.-Nat., 5, 4, 647—669 (1955 — 1956). [4] A. Oppel, Anat. Anz., 11 (1896). [5] E. Pernkopf, Handb. der Vergleichenden Anatomie der Wirbeltiere, 3, Berlin, 1937. [6] E. Pernkopf, J. Lehner, Handb. der Vergleichenden Anatomie der Wirbeltiere, 3, Berlin, 1937, S. 349—557, [7] G. G. Simpson, Bull. Mus. Nat., Hist. 85, N.-Y. (1945). [8] T. Tullberg, Ueber das System der Nagethiere, Uppsala, 1899. [9] М. А. Величко, Арх. анат., гистол. и эмбриол., 20, 2, 363—379 (1939). [10] М. А. Величко, Т. М. Мокеева, Тр. Всесоюзн. инст. защиты раст., 2, 151—162 (1949).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ЗООЛОГИЯ

Р. К. КУДИНОВА-ПАСТЕРНАК

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗМНОЖЕНИЯ И РАЗВИТИЯ ТРЕХ ВИДОВ СЕМЕЙСТВА TEREDINIDAE

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузеном 22 X 1956)

До сих пор ничего не известно о размножении большинства видов морских сверлящих дерево моллюсков из сем. Teredinidae. Некоторые, но далеко не исчерпывающие данные имеются по следующим видам: Teredo navalis L., T. utriculus Gm. и T. pedicellata Quatrefages.

Для представителей сем. Teredinidae характерен протандрический гермафродитизм. Оплодотворение наружное или внутреннее. У видов с наружным оплодотворением яйца и сперма выбрасываются через выводной сифон в морскую воду, где и происходит оплодотворение. Из оплодотворенного яйца развивается сначала трохофора, а затем велигер. Велигер ведет свободноплавающий планктонный образ жизни, питается, растет и постепенно превращается в великонху — стадию, готовую к оседанию на дерево. У видов с внутренним оплодотворением самки забирают через вводной сифон сперму, выпущенную в воду самцами. Оплодотворение яиц происходит между жабрами, в так называемых супрабранхиальных камерах. В этих же камерах происходит и дальнейшее развитие. Причем у одних видов теredинид личинки вынашиваются в материнском организме до стадии раннего велигера и затем выпускаются в воду, у других — даже до великонхи.

В то время как у одних видов теredинид тот или другой тип размножения кажется прочно установившимся, у других видов наблюдается способность менять способ размножения. Подобные случаи пецилогонии * наблюдаются и у других животных — у креветки Palaemonetes virens [2], у ряда полихет [1, 4].

T. navalis принадлежит к той группе видов, у которых личинки развиваются в жаберной полости материнского организма до стадии велигера. Так размножается T. navalis по берегам Северной и Западной Европы, в Черном море и других местах своего обширного ареала. До недавнего времени нам казалось, что из этого правила нет исключений. Однако в монографии Торсона по личинкам пластинчатожаберных моллюсков [12] мы обнаружили следующую фразу: «В то время как в датских водах T. navalis выпускает в воду велигеров, высота раковины которых достигает 70—80 μ, около Ровинь велигеры остаются в материнском организме до тех пор, пока они не достигнут 260 μ в высоту, т. е. до тех пор, пока они не будут готовы к метаморфозу». Иными словами, T. navalis в Адриатическом море, около Ровинь, выпускает в воду личинок не на стадии раннего велигера, а на стадии великонхи, способной осесть на дерево и приступить к сверлению. Таким образом, период свободного плавания личинки сильно сокращается. Если стадию велигера личинка проходит в течение приблизительно двух недель, то период, приходящийся на стадию великонхи, гораздо короче и длится от нескольких часов до одних суток [10, 5].

* Пецилогонией Зёрнов называет вариации в способе и продолжительности личиночного развития.

Чем же можно объяснить сокращение периода свободноплавающей личинки у T. navalis в Адриатическом море? T. navalis — бореальная форма, требующая, чтобы температура в период размножения не превышала 23° ([9], [3], [8], [11]). Поэтому не удивительно, что, как отмечает Рох ([10]), T. navalis в Средиземном море находится явно в угнетенном состоянии. Рох даже высказывает предположение, что этот вид давно бы уже вымер в Средиземном море, если бы не оживленное движение судов, которые постоянно заносят его с севера. Очевидно, слишком высокая летняя температура (до 29°) и повышенная по сравнению с Атлантическим побережьем соленость воды (до 39,6‰) делают условия Средиземного моря неблагоприятными для T. navalis. Не более благоприятны для T. navalis и условия Адриатического моря. Рох ([10]) пишет, что «в северной части Адриатического моря, где летняя температура на 1° превышает двадцатитрехградусную границу Рунстрёма, T. navalis держится с трудом». Поэтому нам кажется, что сокращение периода свободноплавающей личинки, наблюдаемое в северной части Адриатического моря, следует рассматривать в данном случае как приспособление вида к неблагоприятным условиям температуры. Время развития личинки (от оплодотворенного яйца до великонхи) остается неизменным. Происходит лишь сокращение периода свободного плавания личинки за счет соответствующего увеличения периода несвободного личиночного развития. Таким образом, большая часть развития протекает под защитой материнского организма, а в воду выпускаются личинки, уже готовые к оседанию на дерево. В Черном море, где условия температуры и солености более благоприятны и где, по словам Роха ([10]), T. navalis нашел свою вторую родину, он выпускает личинок на стадии раннего велигера так же, как это делает этот вид на побережье Северной и Западной Европы.

К сожалению, данные по размножению T. utriculus имеются только для Средиземного моря ([10]). Размножение T. utriculus в этом море происходит в течение всего года, причем этот вид, обладающий способностью менять способ размножения, зимой выпускает в воду неоплодотворенные яйца, а летом вынашивает личинок в жаберной полости до стадии великонхи.

Считается, что на Атлантическом побережье Европы T. utriculus распространен до устья Жиронды. Все указанные в литературе местонахождения к северу от устья Жиронды относятся к очень близкому виду — T. norvegica. Южная граница распространения последнего проходит в районе Пасахеса. Таким образом, юго-западная Франция представляет собой район, где оба вида встречаются вместе. Рох ([10]) указывает что «в этом пограничном районе благодаря большому размаху изменчивости у обоих видов бывает очень трудно с полной уверенностью установить принадлежность экземпляра к той или другой форме». О близости этих двух видов говорит и Молль ([7]). Единственное резкое различие между T. utriculus и T. norvegica заключается в биологии их размножения. Оба вида размножаются в течение всего года, однако T. norvegica относится к «яйцеродным» видам и выпускает в воду только неоплодотворенные яйца ([6]), в то время как T. utriculus зимой выпускает неоплодотворенные яйца, а летом вынашивает личинок в жаберной полости.

Мы считаем, вслед за Рохом ([10]), что в этом случае правильнее говорить о двух подвидах одного и того же вида, чем о двух различных видах. Если же T. utriculus действительно является подвидом бореального T. norvegica, то становится понятной смена типов размножения, наблюдающаяся у этой формы в разные сезоны. Зимой T. utriculis размножается в Средиземном море при температуре 10—19° ([10]), т. е. приблизительно при той же температуре, при которой происходит размножение его бореального подвида летом у берегов Англии. Поэтому и тип размножения остается здесь таким же, что и у T. norvegica — в воду выпускаются неоплодотворенные яйца. Летом же T. utriculus размножается в Средиземном море, выпуская личинок при температуре 20—30°. В этом случае, так же как в случае с T. na-

valis, вынашивание личинок в жаберной полости до стадии великонхи следует рассматривать как приспособление к температурным условиям Средиземного моря.

В монографии по терединидам Средиземного и Адриатического морей Рох ([10]) указывает, что T. pedicellata относится к группе видов, у которых личинки развиваются в материнском организме до стадии великонхи. При работе же на экспериментальной станции Института океанологии АН СССР в Голубой бухте нами было обнаружено, что T. pedicellata в Черном море выпускают в воду личинок не на стадии великонхи, а на стадии раннего велигера. Таким образом, как в Адриатическом море, так и в Черном море T. pedicellata ведет себя совершенно так же, как и T. navalis — в Черном море оба вида выпускают в воду велигеров, а в Адриатическом — великонх По-видимому, в Черном море T. pedicellata, как и T. navalis, нашел вполне подходящие условия для своего развития. Вид этот приспособился к переносению сравнительно суровой черноморской зимы (в северных районах моря температура может опускаться ниже нуля); летняя же температура (23—25°) оказалась вполне благоприятной для его размножения и развития. Кроме того, Рох ([10]) отмечает, что в Адриатическом море T. pedicellata, наряду с T. navalis, встречается в районах, где из-за низкой солености отсутствуют другие виды терединид. Вероятно, что и пониженная соленость Черного моря (18‰) не является для T. pedicellata неблагоприятным фактором. Поэтому вынашивание личинок у T. pedicellata в Черном море лишь до стадии раннего велигера кажется нам вполне оправданным. Но один факт в размножении этого вида остается еще неясным — почему T. pedicellata в Средиземном море размножается только зимой при температуре в 10—19°.

По характеру своего географического распространения T. pedicellata следует считать южно-бореальной формой, которая в силу этого, казалось бы, должна размножаться в Средиземном море именно летом. Вопрос этот пока приходится оставить открытым, тем более что мы до сих пор не располагаем достаточно точными данными по распространению этого вида. Так, в работе Молля ([7]) имеется указание на встречаемость T. pedicellata в Австралии, но судить о том, приурочено ли его распространение к тропической или нотальной областям, мы, к сожалению, не можем. Не известны нам и точные местонахождения T. pedicellata по берегу Западной Африки.

В работе Айшэма и Тайернея ([5]), посвященной личиночному развитию и метаморфозу T. pedicellata, авторы указывают на то, что в последнее время высказано сомнение в правильности видового названия «pedicellata», применяемого в их работе и в других более ранних сообщениях морской лаборатории Майямского университета (юго-восточная Флорида).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
19 X 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. М. Беляев, Сборн. Акклиматизация нереис в Каспийском море, МОИП, 1953. [2] С. А. Зёрнов, Соч., Изд. АН СССР, 1949. [3] A. Appellöf, Verhandl. 8 Intern. Zool.- Kongr. Graz, 1912. [4] M. Durchon, Arch Zool. exp et gén, Notes et rev., **93**, № 2 (1956). [5] L. B. Isham, J. Q. Tierney, Bull. Mar. Sci. Gulf. and Carrib, **2**, 4 (1953). [6] M. V. Lebour, J. Mar. Biol. Assoc., **23**, 1 (1938). [7] F. Moll, Zool., Jahrb., Abt. Syst., **74**, 1940. [8] J. H. Orton, J. Mar. Biol. Assoc., **12** (1920). [9] P. Pelseneer, Bull. Acad. Roy Sci. Belgique (1901). [10] F. Roch, Thalassia, **4** (1940). [11] S. Runnström. Berg. Mus. Årbok, 1 (1936). [12] G. Thorson, Medd. f. komm. for Danmarks Fisk. havand., 4 (1946).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ЗООЛОГИЯ

В. Д. ЧУХЧИН

О ПЕЛАГИЧЕСКОЙ ЛИЧИНКЕ РАПАНЫ В ЧЕРНОМ МОРЕ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 19 VII 1957)

Рапана (Rapana bezoar L.) является недавним вселенцем в Черное море. Она была впервые обнаружена в 1947 г. Драпкиным ([1]) в Новороссийской бухте. Тогда же рапану по данным Драпкина находили и у побережья Грузии. В настоящее время рапана распространилась на запад, к берегам Крыма и встречается довольно часто у Ялты и Севастополя. Рапана является очень прожорливым хищником, питающимся главным образом пластинчатожаберными моллюсками, и наносит большой ущерб устричным и мидиевым банкам как на Дальнем Востоке ([2]), так и в Черном море ([3]).

Нами проводились наблюдения над развитием рапаны на материале, собранном в Севастопольской бухте. Как нам удалось установить, из кокона рапаны выходят типичные велигеры, которые имеют длительное пелагическое существование. Полученные данные противоречат данным Драпкина ([1]), который пишет, что личинки рапаны, живущей в Черном море, после выхода из кокона сразу же зарываются в песок, и, следовательно, рапана не имеет пелагической стадии в своем развитии.

Личинки рапаны выходят из кокона через месяц после того, как были отложены яйца, и имеют двулопастной бесцветный велюм, коричневую раковину с $1^1/_4$ оборотами, поверхность которой покрыта еще более темными бугорками, два отолита, два глаза и только одно правое щупальце. Такую же асимметрию в строении щупалец наблюдал Пельзинер ([5]) у Nassa reticulata и Lamellaria. Он объясняет эту асимметрию вращением эмбрионов в коконе в одну сторону. Пищеварительная система личинки при выходе ее из кокона полностью сформирована и состоит из длинного пищевода, сильно пигментированного, черного объемистого желудка, двух долей печени (большой и малой) и пигментированной кишки. Личинка имеет также очень большую анальную почку, перикардий и личиночное сердце. Желток сохраняется в виде небольшой массы, лежащей около желудка. Диаметр раковинки личинки равен 0,40 мм.

После выхода из кокона личинки жили в лабораторных условиях в течение месяца. За это время они выросли до размера 0,54 мм. Число оборотов раковинки увеличивалось до $1^1/_2$. Нижний конец ее устья вытянулся в длинный вырост, на обеих долях велюма посередине возникла перетяжка, так что каждая доля начала разделяться на две новых доли.

Личинки рапаны были обнаружены и в планктоне. В Севастопольской бухте были найдены как личинки, имеющие раковинку без выроста, и недавно вышедшие из кокона, так и более крупные личинки с большим выростом на раковине и с четырехлопастным велюмом. Таким образом, вышедшие из кокона личинки рапаны долгое время ведут планктонный образ жизни. Пребывание личинок рапаны в планктоне должно быть не менее месяца. Личинки встречены в Севастопольской бухте на всех горизонтах — как у поверхности воды, так и у дна, на глубине 14 м.

У других видов рода Rapana также наблюдается пелагическая стадия в развитии. По данным Хиразе ([4]), R. thomasiana у берегов Японии имеет такие же коконы, как и R. bezoar, и пелагическую личинку. Пелагическую личинку имеет и R. bulbosa в Персидском заливе ([6]).

Личинки рапаны встречались в планктоне Севастопольской бухты в июле — сентябре 1955 г. и в июле — октябре 1956 г. В аквариуме Севастопольской биологической станции рапаны начали размножаться и в 1955 и в 1956 гг. в конце июня; в 1956 г. они продолжали размножаться до начала сентября.

Торсон ([7]) делит планктонных личинок донных животных на три группы в соответствии со степенью их зависимости от планктона как пищи. К 1-й группе он относит планктотрофные личинки имеющие короткий период пелагического существования, ко 2 й группе — планктотрофные личинки с длительным пелагическим существованием (от одной недели до двух-трех месяцев), а к 3-й группе — лецитотрофные личинки,

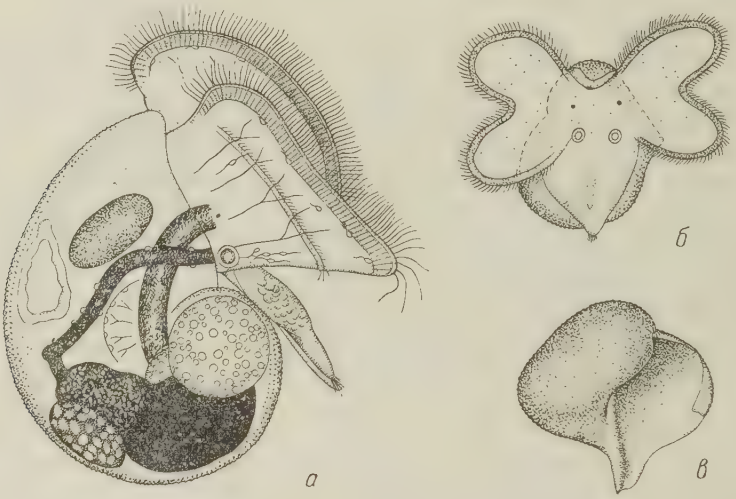


Рис. 1. Личинка рапаны: *а* — в момент выхода из кокона, *б* — более поздняя форма из планктона, *в* — ее раковинка

не зависимые от планктона. Личинки рапаны, вышедшие из кокона, имеют небольшой запас желтка и первое время лецитотрофны. Период лецитотрофности продолжается у них 6—7 дней, после чего они вынуждены питаться планктоном. Однако в период лецитотрофности личинки имеют не чисто желточное питание, а, видимо, смешанное, так как они могут заглатывать частицы кармина и туши, которые затем проникают в их печень. После использования желтка единственным источником пищи для личинок становится планктон и детрит. Таким образом, более поздние личинки рапаны являются планктотрофными личинками с длительным пелагическим существованием. Наличие свободной пелагической стадии у рапаны, наряду с очень высокой плодовитостью, очевидно и способствовало ее быстрому и широкому расселению по Черному морю.

Севастопольская биологическая станция
им. А. О. Ковалевского
Академии наук СССР

Поступило
14 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Е. И. Драпкин, Природа, № 9, 92 (1953). [2] А. И. Разин, Изв. ТИНРО, 8 (1934). [3] И. Н. Старк, Тр. АзЧерНИРО, 14, 247 (1950). [4] S. Hirase, Arch. f. Mollenkunde, 60, 173 (1928). [5] P. Pelseneer, Mem. Acad. Roy. Belgique, (2 Ser.), 3, 1 (1911). [6] G. Thorson, Dan. Sci. Invest. in Iran, 2, 159 (1940). [7] G. Thorson, Medd. fra Kommiss. for Danmarks Fiskeri-og Havudersøgelse, Ser. Plankton, 4, 1 (1946).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ФИЗИОЛОГИЯ

Л. С. ГАМБАРЯН и Г. Е. ГРИГОРЯН

К ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ ПЕРЕСТРОЙКАМ В ИНТАКТНОМ И ПОВРЕЖДЕННОМ ДВИГАТЕЛЬНОМ АНАЛИЗАТОРЕ

(Представлено академиком А. Д. Сперанским 17 VII 1957)

Характерной чертой развития современной нейрофизиологии является все большее утверждение динамических тенденций в понимании и трактовке путей и механизмов функционирования нервной системы. Это прогрессивное направление, нашедшее отражение не только в физиологии ([1–4]), но и в патологии ([5,6,10]), уже в значительной степени способствует правильной оценке и осмысливанию многих фактов, не укладывающихся в рамки старых, теряющих значение, статических схем. Они же позволяют с новых позиций подойти к постановке и решению ряда исследовательских задач.

В развитии отмеченных воззрений нами собран значительный экспериментальный материал, позволивший в определенной мере расширить представления о структуре и функции внутреннего двигательного анализатора ([7]). Эти данные и сделанные на их основе заключения способствовали выдвижению новых задач, решение которых не только должно подкрепить аргументацию прежних наших представлений, но и углубить знания в области проблемы «центра и периферии».

В плане изложенного представлял интерес изучить характер и особенности функционирования интактного и поврежденного двигательного анализатора в осуществлении интрацентральных перестроек в аспекте онтогенетической эволюции.

Исследования проводились на 70 собаках различного возраста и пола.

В I серии опытов изучались особенности перестроек координации у животных при различных видах ампутаций конечностей. У одних подопытных животных производилась ампутация одной передней и противоположной задней конечностей, у других — ампутация передней и задней конечностей одноименной стороны, у третьих — ампутация одной лишь задней конечности. Опыты показали, что если перекрестную ампутацию произвести у щенят в раннем постнатальном периоде, когда животные еще не могут ходить, а ползают, то даже в 40-дневном возрасте (через 20 дней после операции) щенята не могут подниматься и передвигаться на оставшихся конечностях, в то время как у интактных щенят этого же помета (контрольная группа) наблюдается нормальная смена познотических фаз — переход от ползания к ходьбе на четырех конечностях.

Перекрестная ампутация у щенят 1,5-месячного возраста приводит к резкому нарушению локомоции. Животные не могут подняться на лапы и передвигаются ползая. В конце 2 недели после ампутации они делают первые попытки подняться на конечности. Однако для поддержания равновесия часто прибегают к созданию третьей точки опоры мордочкой. В дальнейшем все больше совершенствуется форма передвижения. Наряду с ползанием, щенята при движении делают прыжки на двух конечностях. Если перекрестная ампутация производится у щенят в возрасте 2,5 мес., то они уже на 2—3 день начинают передвигаться на конечностях, несколько

согнутых во всех суставах. Однако в отмеченном возрастном периоде, являющемся переходным, наблюдаются отклонения как в сторону замедления, так и ускорения функциональных перестроек.

У животных старших возрастных групп перестройка координации происходит стремительно, в первый же послеоперационный день. Компенсация нарушенных функций осуществляется прямо на глазах у экспериментатора. Собаки поднимаются на обе конечности, делают попытку удержаться и передвинуться с места. Первые движения оказываются не

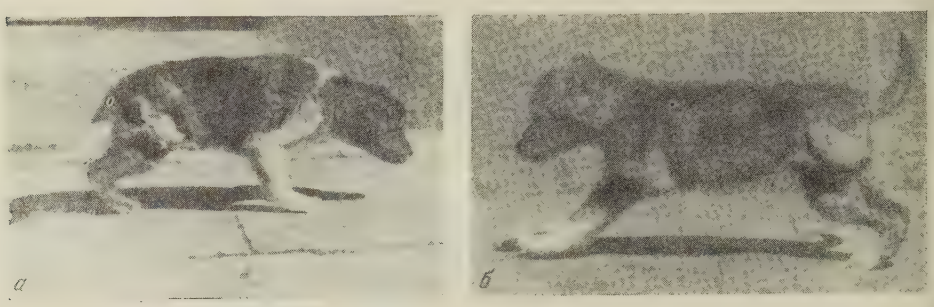


Рис. 1. Щенята одного помета «Лика» и «Пика»: *а* — «Лика» на следующий день после ампутации передней левой и задней правой конечностей; *б* — «Пика» на 17 день после односторонней ампутации

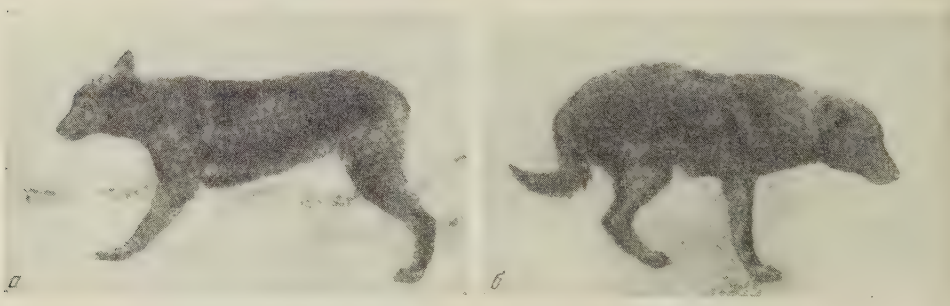


Рис. 2. Собака «Дон»: *а* — на следующий день после правосторонней ампутации задней и передней конечностей; *б* — на следующий день после удаления задних столбов

уклюжими, но еще 2—3 пробы — и животные находят правильное решение как формы уравновешивания тела, так и передвижения на двух перекрестно расположенных конечностях. При односторонней ампутации двух конечностей щенята 2,5-—3-месячного возраста начинают ходить спустя 10—20 и более дней, тогда как щенята этого же помета с перекрестной ампутацией осваивают новый способ локомоции в первые же послеоперационные дни (рис. 1). Приведенные данные позволяют полагать, что односторонняя ампутация двух лап является более сложной формой повреждения, и для осуществления компенсаторной адаптации в последнем случае требуются более зрелые центрально-периферические структуры статокинетического аппарата. Подобная же операция у взрослых животных не препятствует стремительной перестройке локомоторных функций. На следующий день после операции (по прохождении действия наркоза) собаки свободно передвигаются на двух конечностях одноименной стороны (рис. 2 *а*).

Перестройка статокинетической координации при ампутации одной задней конечности осуществляется одинаково стремительно во всех возрастных группах животных.

Описанные выше опыты, вопреки существующим данным и выводам (9), со всей очевидностью показывают, что по мере роста животных нарастает

скорость и совершенство функциональных перестроек, вызванных повреждением опорно-двигательного аппарата. Можно полагать, что указанная закономерность обусловлена двумя тесно связанными факторами возрастной эволюции: а) нарастающей по мере роста животного структурно-функциональной специализацией и дифференциацией центрально-периферических статокинетических аппаратов, и б) повышающейся в процессе онтогенетического развития подвижностью и динамичностью взаимоотношений центра и периферии.

Учитывая, что в осуществлении интрацентральных перестроек при описанных видах повреждений опорно-двигательного аппарата наряду с другими анализаторами ведущее значение приобретает анализатор движений, во II серии исследований мы провели опыты с повреждением спинальных путей проприоцептивной сигнализации.

Повреждение задних столбов осуществлялось путем их удаления на протяжении нескольких сегментов в средних грудных отделах. Во всех случаях, независимо от того, произведено ли удаление задних столбов после ампутации или ампутация конечностей сделана вслед за спинномозговой операцией, животные, оправившись от наркоза, сейчас же начинали передвигаться на оставшихся конечностях (рис. 2 *б* и 3). Ввиду своеобразной подпрыгивающей походки собак с ампутированными конечностями у них трудно было обнаружить какие-либо признаки атаксии. В 1 день после удаления задних столбов наблюдалась лишь некоторая слабость задней конечности, которая быстро проходила. Животные могли свободно бегать, подниматься и спускаться по лестницам, не выявляя каких-либо признаков нарушения имевшей место компенсаторной адаптации.

В III серии опытов у животных, лишенных одной задней лапы, производилось не только повреждение задних столбов, но и нарушение целости боковой половины спинного мозга. Такая постановка эксперимента была вызвана стремлением максимально уменьшить афферентную сигнализацию с задней конечности и проследить за картиной функциональных перестроек в указанных условиях.

У всех животных повреждение боковой половины спинного мозга производилось на стороне ампутированной конечности выше области поясничного утолщения. Повреждение осуществлялось путем вырезывания из боковой половины спинного мозга кусочка ткани длиной в 4—5 мм. Гистологической проверкой (два случая) установлено, что при нашем способе оперирования повреждались задний столб, задний рог и весь боковой столб с прилегающей к нему частью переднего рога. Исследования показали, что вслед за подобным повреждением боковой половины спинного мозга щенята в первый же день могли передвигаться на всех трех лапах, однако замечалась некоторая слабость задней конечности. Это выражалось в том, что щенята слегка опирались на заднюю лапу, перемещая основную тяжесть тела на передние конечности. Однако на 2—3 день эти явления исчезали.

У взрослых животных подобная же операция приводила к более длительным нарушениям. После операции они двигали задней лапой, реагировали на электрокожное раздражение, но ходить, пользуясь этой конечностью, не могли. Когда собаки ставились на все три конечности, они могли несколько секунд удерживаться в такой позе, но затем сразу слабели мышцы задней лапы, и животные приседали. Через 2—3 недели собаки могли уже передвигаться на всех трех конечностях.

Медленное восстановление функций, наблюдаемое у взрослых собак при описанной спинальной операции, может быть поставлено в связь как с повышающейся у них по мере роста специализацией и локализацией функций в нервной системе, так и с нарастанием в онтогенетической эволюции явлений спинального шока ([7], [10]).

У всех животных с повреждением боковой половины спинного мозга далее было произведено удаление задних столбов несколькими сегментами

выше участка первой спинальной операции. Вторая операция не вызывала каких-либо изменений сенсорных и моторных функций у животных. Более того, представлялось возможным выработать у них условные электрооборонительные рефлексы с задней конечности (рис. 4).

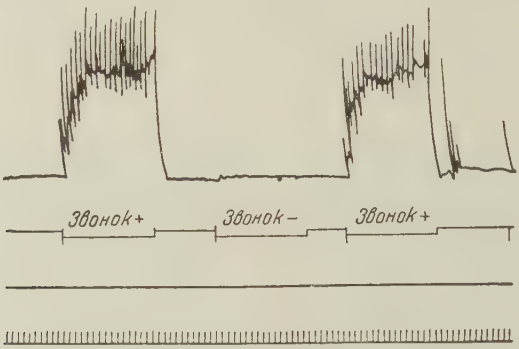


Рис. 4. Щенок «Пушистая». Условные электрооборонительные рефлексы. Сверху вниз: запись двигательной реакции задней конечности, отметка условного раздражителя, отметка безусловного раздражителя, отметка времени в сек.

Таким образом, результаты проведенных исследований в совокупности с ранее описанными данными ([7], [8], [11]) позволяют заключить, что функциональные перестройки в поврежденном организме, отражающие динамические отношения центрально-периферических аппаратов, в зависимости от типа повреждения и возраста животного осуществляются различным путем и с различной скоростью.

Научно-исследовательский институт
акушерства и гинекологии
Министерства здравоохранения АрмССР

Поступило
5 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. К. Анохин, Сборн. Проблема центра и периферии в физиологии нервной деятельности, Горький, 1935. [2] П. К. Анохин, Хирургия, № 10 (1954). [3] П. К. Анохин, Хирургия, № 12 (1954). [4] Э. Ш. Айрапетьянц, Die höhere Nerventätigkeit und die Rezeptoren der inneren Organe, Berlin, 1956. [5] А. Д. Сперанский, Избр. тр., 1955. [6] А. М. Гринштейн, Журн. невропатологии и психиатрии им. С.С. Корсакова, 56, в. 12 (1956). [7] Л. С. Гамбарян, К вопросу о локализации функций в спинном мозгу, Ереван, 1956. [8] Л. С. Гамбарян, Условные рефлексы у собак после высокой перерезки задних столбов спинного мозга, Ереван, 1953. [9] Э. А. Асратян, Физиология центральной нервной системы, 1953. [10] М. Г. Дурмишьян, О механизмах эффектов афферентных раздражений, 1955, [11] Г. Е. Григорян, Изв. АН АрмССР, сер. биол., 10, № 3 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ФИЗИОЛОГИЯ

А. Ф. СЫСОЕВ и А. А. АНДРИЯЩЕНКО

НАБЛЮДЕНИЕ НАД ДЕЙСТВИЕМ ВРЕМЕННОЙ ГИПОТЕРМИИ НА ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТЬ СТАРЫХ КРЫС

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 17 VII 1957)

Известно, что общее охлаждение теплокровных организмов до температуры 18—20° приводит к потере способности к терморегуляции, к нарушению кровообращения и снижению дыхательной функции крови ([1,2]). При относительно длительном воздействии холодовым фактором, указанные расстройства в обмене веществ ведут к развитию кислородного голодания тканей, и в первую очередь тканей мозга, к активации некротических процессов и, в конце концов, к гибели организма.

Охлаждение же организма всего на 10—15° против его нормальной температуры, имеющее место при так называемой искусственной зимней спячке, переносится здоровым теплокровным животным без каких-либо патологических последствий.

После работ Смис и Фея ([3]), показавших возможность создания у человека состояния «искусственной зимней спячки», а также после ряда экспериментальных и клинических исследований других авторов ([4–7]) охлаждение организма человека (в сочетании с применением наркотических средств) до 29—32° в последние годы получило очень широкое практическое применение в хирургии.

Изучению влияния низких температур среды на физиологические процессы организма посвящено большое число работ. Вместе с тем вопрос о последействии временной гипотермии животных на их жизнедеятельность еще почти не освещен в литературе.

Исходя из учения В. П. Филатова о биогенных стимуляторах ([8]) можно предположить, что временное прижизненное охлаждение организма, будучи фактором неблагоприятным для организма, должно привести к нарушению обмена веществ и к накоплению в тканях организма биогенных стимуляторов, подобно тому как это имеет место при хранении на холоде изолированных тканей животных и растений. Известно, что введение в организм водных экстрактов, полученных из консервированных на холоде тканей, вызывает активацию обменных и регенеративных процессов в организме реципиента ([8,9]). Аналогично этому можно ожидать, что биогенные стимуляторы, накопившиеся в организме животных, подвергнутых временному охлаждению, будут активировать жизнедеятельность этого организма.

Для проверки этого предположения нами были проведены опыты по охлаждению крыс. В опыт были взяты крысы в возрасте свыше 2,5 лет. Методика охлаждения заключалась в следующем: подкожно крысам вводился 2,5% раствор пентотала из расчета 3—4 мл на 1 кг живого веса и 1 мл 2% раствора $MgCl_2$. После того как крыса погружалась в сон, она переносилась на резиновый мешок, наполненный льдом, и сверху покрывалась таким же резиновым мешком со льдом. После снижения температуры тела, замеряемой ректально, до 22—23°, охлаждение прекращалось, и крыса переносилась в комнатную температуру. При повышении температуры тела до 27° крыса вновь переносилась на лед. Эта операция

повторялась 3—4 раза. В общей сложности в течение сеанса охлаждения крыса находилась в состоянии охлаждения (в пределах температуры 22—27°) около 4 час. Сеансы охлаждения повторялись через 2—3 дня, до достижения длительности охлаждения равной 20 час. В конце каждого сеанса охлаждения крысам внутрибрюшинно вводились 1—2 мл 40%-ного раствора глюкозы.

В то время как кратковременное охлаждение молодых крыс даже до температуры 14—15° часто не приводило к каким-либо отрицательным последствиям, снижение температуры тела старых крыс до 20° иногда заканчивалось гибелью животных. В случае резкого ослабления дыхания и сердечной деятельности иногда помогало применение искусственного дыхания, осторожного согревания и введения в брюшную полость 0,2—0,3 мл строфантина. В последних опытах нами применялся метод автоматического регулирования температуры охлаждения тела в пределах 23—27° при помощи контактного термометра с ртутным прерывателем тока. Благодаря этому длительность сеанса непрерывного охлаждения была доведена до 10 час. После проведения курса охлаждения крысы содержались в обычных условиях вивариума.

Предварительные опыты, выполненные еще в 1950 г., показали, что временное прижизненное охлаждение старых крыс оказывает благоприятное воздействие на их жизнедеятельность: крысы становятся более подвижными, у них повышается аппетит, обновляется шерстный покров. Тогда уже у нас сложилось впечатление, что охлаждение активирует воспроизводительную способность старых крыс. В 1954—55 гг. нами проводились опыты по охлаждению старых крыс, крысят, лягушек и кроликов. В опытах со старыми крысами мы имели целью, в частности, более определенно выяснить, какое влияние оказывает охлаждение на их воспроизводительную способность. Для опыта были отобраны старые крысы-самцы, и к каждому из них в отдельных клетках были подсажены по 2 молодых самки. Через 2,5 мес. из числа испытуемых животных было отобрано 10 физиологически стерильных самцов, которые и были в дальнейшем подвергнуты 4—5-кратному охлаждению. После проведения курса охлаждения осталось в живых 4 самца (остальные крысы погибли в момент самого охлаждения или при выходе из него). Большой процент гибели животных объясняется свойственными крысам в этом возрасте болезненностью и дряхлостью. Оставшиеся в живых самцы вновь были подсажены к молодым самкам.

Наши дальнейшие наблюдения показали, что все 4 самца, бывшие в опыте, после курса охлаждения проявили способность к воспроизведению и дали от 1 до 4 потомств. Как и в опытах 1950 г., было отмечено заметное улучшение внешнего вида самцов. Их живой вес, несколько снизившийся в период проведения охлаждения, в течение первого же месяца после охлаждения достиг исходного состояния, а затем превысил его у 2 крыс на 17—19%. 2 крысы после охлаждения еще продолжали жить в течение 9 мес.

Все эти признаки показывают, что воздействие таким неблагоприятным фактором, как охлаждение, в результате приводит к некоторому своеобразному «омоложению» организма.

Для выяснения влияния охлаждения на биохимические сдвиги в организме, а также для установления факта накопления в организме в период охлаждения биогенных стимуляторов нами была определена биологическая активность крови кроликов до охлаждения и после 2- и 3-кратного охлаждения. Кровь кролика, взятая из ушной вены в количестве 0,2 мл, разбавлялась водой до 6 мл (1 : 30). Полученный раствор доводился до кипения и освобождался от белков фильтрованием через фильтр Зейца. Биологическая активность экстракта из крови определялась при помощи дрожжевого нефелометрического теста ([10]). Результаты исследования приведены в табл. 1.

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что биологическая активность крови после охлаждения кроликов повысилась,— это, как мы полагаем, связано с накоплением в крови охлажденных животных биогенных стимуляторов. Подобное же накопление биологически активных веществ в тканях организма отмечено при нанесении животным травм, облучении их рентгеновскими и ультрафиолетовыми лучами, а также при физическом утомлении организма ([8]). Это подтверждает взгляд о неспецифическом реагировании организма на воздействия различных неблагоприятных агентов. Во всех этих случаях сущность реагирования, по-видимому, сводится к воспроизведению системы реакций, составляющих собою биологический аутокатализ ([11]), в ходе которого в ответ на воздействия неблагоприятных факторов, в тканях организма образуются активные вещества, способствующие значительному оживлению обменных реакций.

Таблица 1

Биологическая активность экстрактов из крови кроликов после их охлаждения, выраженная в % к исходной активности

	До охлаждения	Охлаждение	
		2-кратное	3-кратное
Кролик № 1	0	16	30
Кролик № 2	0	29	49

Установленный же нами факт восстановления утраченной старыми крысами способности к воспроизведению после временного их охлаждения имеет самостоятельное значение и заслуживает дальнейшего, более тщательного изучения.

Украинский научно-исследовательский экспериментальный институт глазных болезней и тканевой терапии им. В. П. Филатова

Поступило 23 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Н. Шейнис, Замерзание, 1943. [2] А. Л. Избинский, Сборн. Вопросы криопатологии, 1953. [3] W. A. Smith, F. Templ, J. Med. Am. Ass., **113**, № 8, 653 (1939). [4] H. Laborit, P. Huguenard, J. Chir., **67**, № 3/9, 631 (1951). [5] A. M. Dogliotti, Minerva Chirurgica, **9**, 11 (1954). [6] C. P. Bailey, J. Thot. Surg., **27**, № 1, 73 (1954). [7] П. А. Куприянов, Б. С. Уваров, Экспер. хирург., № 1, 5 (1956). [8] В. П. Филатов, Изв. АН СССР, сер. биол., № 6, (1951). [9] А. Ф. Сысоев, Уч. зап. Укр. эксп. инст. глазн. бол. им. В. П. Филатова, **3** (1954). [10] А. Ф. Сысоев, Сборн. Тканевая терапия, Киев, 1953. [11] А. Ф. Сысоев, Вопр. филос., № 1 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 117, № 3

ЭМБРИОЛОГИЯ

Л. С. КРАЮШКИНА

ГИСТОФИЗИОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОРГАНОВ ПИЩЕВАРИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ЛИЧИНОК СЕВРЮГИ (ACIPENSER STELLATUS PALLAS) НА РАЗЛИЧНЫХ ЭТАПАХ РАЗВИТИЯ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 8 VII 1957)

Взаимосвязь структуры и функции в процессе органо- и гистогенеза ярко проявляется при развитии органов пищеварительной системы у личинок севрюги.

На основании литературных данных ([1–8]) можно заключить, что процесс раннего постэмбрионального развития личинок осетровых рыб подразделяется на этапы, характеризующиеся, наряду с другими особенностями, различиями в характере питания.

Следует выделить три этапа: I — этап желточного питания, II — этап смешанного питания, III — этап активного питания. Продолжительность каждого из этапов зависит главным образом от температуры. На различных этапах развития изменяется род пищи и строение эпителия отделов пищеварительного тракта.

В течение I этапа (7 дней с момента выклева при средней температуре 19,4°) питание личинок происходит за счет желтка. Эпителий полости рта и глотки в использовании желтка участия не принимает ([1]). В течение продолжительного времени (с 1 по 9 день) в области пищевода находится «протоплазматическая пробка», вследствие чего ротовая полость не сообщается с желточным мешком.

В первые дни постэмбрионального развития клетки эпителия пищевода содержат в плазме глыбки желтка. Постепенно содержание желтка в плазме уменьшается. Окончательно клетки пищевода освобождаются от желточных зерен на 7 сутки (длина личинок составляет 18 мм). Клетки в месте перехода пищевода в желточный мешок на 6 сутки (длина личинок составляет 17 мм) снабжены ресничками. На 9 сутки (длина личинок составляет 20 мм) мерцательный эпителий развит на всем протяжении пищевода.

Потребление желтка происходит путем фагоцитарной деятельности эпителия не только желточного мешка, но и зачатка пилорической части желудка и средней кишки. Наличие в этот период полостного переваривания желтка в названных отделах пищеварительного тракта гистологически не обнаружено.

В эпителии желточного мешка до 5 дня развития личинок (длина 15,5 мм) границы клеток не различимы. Это дает право предположить, что стенка желточного мешка в первые четыре дня после выклева эмбриона образована многоядерным протопластом.

Эпителий зачатка пилорической части желудка и средней кишки в различных своих участках находится в различном состоянии. Одни участки представлены сильно вытянутыми призматическими клетками, не имею-

щими ни ресничек, ни кутикулярной каемки. В других участках эпителий образует протоплазматические тяжи или многоядерные выступы. Такое строение эпителия пилорической части желудка и средней кишки, возможно, связано с усиленной фагоцитарной функцией.

Плазма клеток эпителия в области спирального клапана у односуточных личинок густо заполнена желточными зернами. В последующие дни развития содержание желтка в клетках уменьшается. На 2 сутки (длина личинок 11,5 мм) эпителий спирального клапана становится каемчатым. Полостное пищеварение в области спирального клапана начинается раньше, чем в других отделах пищеварительной трубки ([1], [2]).

По мере окончания фагоцитарной функции эпителия и освобождения клеток от желточных зерен идет развитие каемчатого эпителия, слизевых и ресничных клеток. Так, на четвертые — пятые сутки дорзальная часть стенки средней кишки свободна от желтка. Здесь эпителий развивает по своей поверхности кутикулярную каемку, в то время как эпителий вентральной стенки продолжает выполнять фагоцитарную функцию (рис. 1 и 2). На 5—6 сутки желток сохраняется только в передней части средней кишки, где клетки эпителия еще содержат в плазме большое количество желточных зерен. В каудальной части средней кишки, где желток потреблен, эпителий той же вентральной стенки становится каемчатым. К 7 суткам уже все клетки эпителия вентральной стенки средней кишки развивают каемку. В это же время заканчивается фагоцитарная функция эпителия пилорической части желудка. Эпителий на всем протяжении представлен вытянутыми клетками с веретеновидными ядрами. К 8 дню развития (длина личинок составляет 19 мм) заканчивается дифференциация клеток эпителия этого отдела на клетки, несущие реснички, и клетки, вырабатывающие слизь.

Фагоцитарная функция всего эпителия желточного мешка заканчивается на 8 сутки. Ресничные и слизевые клетки развиваются на 9 сутки.

Вышеизложенный материал подтверждает и дополняет имеющиеся данные ([2]), свидетельствующие о том, что развитие каемчатого эпителия осуществляется в каудально-краниальном направлении. Функция фагоцитирования желтка задерживает развитие каемчатого эпителия, ресничных и слизевых клеток.

В течение этапа смешанного питания, продолжавшегося в наших опытах с 8 по 10 день, происходит переход личинок от эндогенного питания желтком к экзогенному питанию планктоном и мелким бентосом. В пищеварительном тракте можно обнаружить, наряду с желточными зернами, частицы поглощенной пищи (рис. 3).

Пищеварительная система личинок в своем развитии обнаруживает нарастание элементов, присущих ее дефинитивному строению, и потерю элементов, характерных для этапа желточного питания.

В переходный период эпителий ротовой полости и пищевода приобретают главные черты дефинитивного строения.

Эпителий пилорической части желудка и желточного мешка, развивающегося в желудок, претерпевает существенные изменения. Фагоцитарная функция эпителия этих отделов закончена, хотя в полости сохраняется значительное количество желтка. С 8 дня в желточном мешке наблюдается начало полостного пищеварения с участием секрета пищеварительных желез (рис. 4). В это же время часть клеток эпителия содержит в плазме зерна желтка. С окончанием фагоцитарной функции границы клеток эпителия хорошо различимы.

Эпителий желудка и пилорической части желудка предстаавлен сильно вытянутыми ресничными и слизевыми клетками.

На 9 сутки «пробка» пищевода исчезает, и теперь заглоченная личинкой пища попадает в формирующийся желудок, где в это время еще сохраняются желточные зерна (см. рис. 3).

С 11 дня личинки севрюги (длина их 21 мм) при средней температуре

19,4° переходят полностью на питание организмами извне. Остатки желтка в полости желудка и пилорической части желудка использованы.

Эпителий желудка и пилорической части желудка существенных изменений на этом этапе не претерпевает.

В дальнейшем происходит рост и развитие ранее образовавшихся отделов пищеварительного тракта.

Указанные особенности развития пищеварительной системы, тесно связанные с характером питания, являются одними из важнейших черт, характеризующих биологически разнокачественные этапы постэмбрионального развития личинок севрюги. Глубокое познание этих этапов является необходимой предпосылкой усовершенствования методики работы с личинками на рыбоводных заводах.

им. А. А. Жданова
Ленинградский государственный университет

Поступило
29 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Л. Гербильский, Научная сессия ЛГУ, тезисы докладов по секциям биологических наук (1954). [2] Н. Л. Гербильский, Труды совещания эмбриологов, Л., 1956, [3] О. Л. Гордиенко, Выращивание молоди белуги, 1953, [4] Н. Н. Дислер, Тр. Инст. морфол. животн. АН СССР, в. 1 (1949). [5] Н. И. Драгомиров, Тр. Инст. морфол. животн. АН СССР, в. 10 (1953). [6] Б. С. Матвеев, Зоол. журн., 32, в. 2 (1953). [7] М. А. Штурбина, Рыбн. хоз., № 9, (1950). [8] И. В. Яковлева, Тез. докл. на совещании эмбриологов в Ленинграде, 1955.